



Catalyse supportée sur nanotubes de carbone

Simon Donck

► To cite this version:

Simon Donck. Catalyse supportée sur nanotubes de carbone. Catalyse. Université Paris-Saclay, 2015. Français. NNT : 2015SACLS042 . tel-01285212

HAL Id: tel-01285212

<https://theses.hal.science/tel-01285212>

Submitted on 8 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2015SACLS042



THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY,
préparée au CEA Saclay

ÉCOLE DOCTORALE N° 571
Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Spécialité de doctorat : Chimie

Par

M. Simon DONCK

Catalyse supportée sur nanotubes de carbone

Thèse présentée et soutenue à « Saclay », le « 15 Octobre 2015 » :

Composition du Jury :

M. MALLAH Talal
M. FELPIN François-Xavier
M. BIANCO Alberto
M. ARTERO Vincent
M. GRAVEL Edmond
M. DORIS Eric

Professeur (Université Paris-Sud)
Professeur (Université de Nantes)
Directeur de Recherche (CNRS Strasbourg)
Chercheur CEA (CEA Grenoble)
Chercheur CEA (CEA Saclay)
Chercheur CEA (CEA Saclay)

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de
thèse



Rémerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Bernard Rousseau pour m'avoir accueilli au sein du SCBM et avoir fait en sorte que ma thèse se déroule dans les meilleures conditions possibles.

Je voudrais ensuite remercier Éric Doris et Edmond Gravel qui m'ont encadré et fait confiance pendant ces 3 années de thèse. Ce fut très enrichissant et formateur.

Mes remerciements vont aussi aux membres du Jury qui ont accepté de juger mon travail et avec qui j'ai pu avoir une discussion fort intéressante lors de la soutenance.

J'aimerais aussi remercier Vincent Artero et Murielle Chavarot-Kerlidou pour m'avoir accueilli au CEA de Grenoble. Leur aide m'a été très précieuse pour comprendre un peu le monde de l'électrochimie. Je remercie aussi Nicolas Kaeffer et Adina Morozan sans qui je n'aurais jamais pu obtenir les données d'électrocatalyse présentées dans cette thèse.

Je remercie Rishi Namboothiri qui m'a accueilli dans son laboratoire à l'Indian Institute of Technology à Bombay. Ce séjour a été très riche et formateur.

Mes plus profonds remerciements vont à mes collègues de laboratoire avec qui j'ai eu beaucoup de fun. Je me suis fait beaucoup d'amis que je garderai longtemps je l'espère. Ce fut vraiment agréable de travailler avec vous.

Merci aussi à ma famille et mes amis qui m'ont accompagné et soutenu pendant 3 ans. C'était très chouette de vous voir aussi nombreux le jour de ma soutenance.

Table des matières

Introduction Générale

Abréviations	7
--------------------	---

Avant-propos	9
--------------------	---

Introduction Générale	10
-----------------------------	----

1. Formes allotropiques du carbone.....	10
---	----

2. Nanotubes de carbone.....	12
------------------------------	----

2.1 Structure	12
---------------------	----

2.2 Propriétés	14
----------------------	----

2.3 Procédés de synthèse	14
--------------------------------	----

2.3.1 Procédés haute température	14
--	----

2.3.2 Procédés moyenne température	15
--	----

3. Objectifs de la thèse	16
--------------------------------	----

A. Catalyse pour la production d'hydrogène à partir d'eau	17
---	----

1. Bibliographie	19
------------------------	----

1.1 Production d'hydrogène avec les cobaloximes et dérivés	19
--	----

1.1.1 Etat de l'art	19
---------------------------	----

1.1.2 Mécanismes	23
------------------------	----

Mécanismes homogènes.....	23
---------------------------	----

Mécanismes hétérogènes	24
------------------------------	----

1.2 Production d'hydrogène sur électrode solide	25
---	----

1.2.1 Production d'hydrogène par des nanotubes de carbone activés	27
---	----

1.2.2 Production d'hydrogène par des nanoparticules supportées sur nanotubes de carbone	29
---	----

Molybdène	29
-----------------	----

Nickel	31
--------------	----

Fer	33
-----------	----

Cobalt.....	33
1.2.3 Production d'hydrogène par un complexe moléculaire greffé sur nanotubes de carbone	38
2. Assemblage pyrène-nanotubes de carbone.....	42
2.1 Synthèse du dérivé pyrénique 9.....	42
2.2 Assemblage sur nanotubes de carbone, caractérisation et propriétés électrochimiques	45
3. Assemblage amphiphile (diimine-dioxime)-nanotubes de carbone.....	53
3.1 Description de l'assemblage amphiphile-nanotubes de carbone.....	53
3.2 Synthèse des amphiphiles (diimine-dioxime)	54
4. Assemblage pyridine-nanotubes de carbone	58
4.1 Synthèse de l'amphiphile pyridine.....	58
4.2 Assemblage sur nanotubes de carbone et caractérisation	58
4.3 Propriétés électrochimiques et performances catalytiques.....	60
B. Catalyse pour la synthèse organique	67
1. Bibliographie.....	68
1.1 Nanotubes de carbone : un support pour la catalyse hétérogène	68
1.1.1 Synthèse des nanohybrides de métaux nobles NP/CNT.....	68
Dépôt électrochimique.....	68
Dépôt non-électrochimique.....	69
Dispersion de nanoparticules sur des nanotubes de carbone fonctionnalisés	71
2. Synthèse des nanohybrides de métaux nobles NP/CNT via un assemblage couche-par-couche développé au laboratoire	78
2.1 Description de l'assemblage.....	78
Assemblage des hybrides	78
3. Application des nanohybrides NP/CNT à la catalyse hétérogène en synthèse organique.....	80
3.1 Catalyse hétérogène avec Pd/CNT.....	81
3.2 Oxydation de Tsuji-Wacker avec PdNP/CNT	85

3.2.1	Synthèse et caractérisation du nanohybride PdNP/CNT	86
3.2.2	Oxydation de Tsuji-Wacker catalysée par le nanohybride PdNP/CNT	87
3.3	Catalyse hétérogène avec Rh/CNT	95
3.4	Oxydations diverses avec RhNP/CNT	99
3.4.1	Synthèse et caractérisation du nanohybride RhNP/CNT	99
3.4.2	Réactions d'oxydation avec RhNP/CNT	100
3.5	Catalyse hétérogène avec Au/CNT	107
3.6	Désoxygénation d'amine <i>N</i> -oxyde avec AuNP/CNT	111
3.6.1	Synthèse et caractérisation du nanohybride AuNP/CNT	111
3.6.2	Désoxygénation d'amine <i>N</i> -oxyde catalysée par le nanohybride AuNP/CNT ..	112
C.	Réaction de réduction de l'oxygène	119
1.	Utilisation du nanocatalyseur AuNP/CNT pour la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin	121
1.1	Caractérisation électrochimique du catalyseur AuNP/CNT	121
1.2	Performances électrocatalytiques pour la réduction d'oxygène du catalyseur AuNP/CNT	122
	Conclusion Générale et Perspectives	127
	Partie expérimentale	129
1.	Partie A	130
2.	Partie B	147
3.	Partie C	187
	Bibliographie	189

Abréviations

ACN : Acétonitrile

Boc : *tert*-butoxycarbonyle

CNT : *Carbon Nanotubes*

DBU : 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène

DBa : dibenzylideneacétone

DCM : Dichlorométhane

DFT : *Density Functional Theory*

DMAP : 4-diméthylaminopyridine

DMF : Diméthylformamide

dmg : Diméthylglyoxime

DMSO : Diméthylsulfoxyde

EELS : *Electron Energy-Loss Spectroscopy*

ECS : Electrode au Calomel Saturé

EDCI : 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide

EMI : 1-éthyl-3-méthylimidazolium

ENH : Electrode Normal à Hydrogène

éq : équivalent

Fc : Ferrocène

GDL : *Gas Diffusion Layer*

ICP-MS : *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

LC-MS : *Liquid Chromatography–Mass Spectrometry*

LSV : *Linear Sweep Voltammetry*

MET : Microscopie électronique en transmission

MWCNT : *Multi-Walled Carbon Nanotubes*

NHS : *N*-hydroxysuccinimide

NP : Nanoparticule

Py : pyridine

RHE : *Reversible Hydrogen Electrode*

RRDE : *Rotating Ring-Disk Electrode*

RT : *Room Temperature*

SDS : dodécylsulfate de sodium

SWCNT : *Single-walled carbon nanotubes*

TA : Température Ambiante

THF : Tétrahydrofurane

TOF : *Turnover Frequency*

TON : *Turnover Number*

Tf : Triflate

TW : Téra watt

XPS : *X-ray Photoelectron Spectrometry*

Avant-propos

Au cours de cette thèse nous nous sommes intéressés au développement de catalyseurs supportés sur nanotubes de carbone. Pour ce faire, des nanotubes de carbone ont été fonctionnalisés par différentes méthodes (assemblage supramoléculaire de molécules amphiphiles, π -stacking de molécules polyaromatiques) et différents types de catalyseurs (complexes ou nanoparticules métalliques). Les nanohybrides produits ont ensuite été valorisés dans la réaction de production d'hydrogène à partir d'eau par électrolyse (catalyse avec les complexes métalliques supportés sur nanotubes de carbone) ainsi que dans différentes transformations en chimie organique (catalyse avec les nanoparticules métalliques supportées sur nanotubes de carbone). Enfin, pour montrer qu'un type de catalyseur donné pouvait servir dans plusieurs domaines, les nanohybrides à base de nanoparticules métalliques ont été évalués dans la réaction de réduction de l'oxygène par voie électrochimique.

Introduction Générale

1. Formes allotropiques du carbone

Dans la nature, le carbone existe sous deux formes allotropiques cristallines, le diamant et le graphite. Le diamant possède une structure cubique à faces centrées avec la moitié des sites tétraédriques occupés. Chaque atome est lié à quatre autres atomes de carbone selon un arrangement tétraédrique où les atomes de carbone sont hybridés sp^3 . Le graphite est composé d'un empilement de feuillets de graphène, constitués d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone hybridés sp^2 . Les interactions entre deux feuillets de graphène sont des interactions de type van der Waals. En 1985, Harold Kroto, Richard Smalley et Robert Curl découvrent une nouvelle forme allotropique du carbone, les fullerènes.^[1] Cette découverte leur valut le prix Nobel de chimie en 1996. Les fullerènes ont une structure comparable à celle d'un ballon de football, c'est-à-dire un polygone de 32 faces, 12 pentagones et 20 hexagones (pour le C_{60}) (Figure 1).



Figure 1. Fullerène C_{60}

Le fullerène C_{60} , comprenant 60 atomes de carbone, est la forme la plus étudiée de cette famille mais il en existe une grande variété (C_{70} , C_{72} , C_{76} , C_{84} , ...). C'est en s'intéressant à la synthèse de ces composés que Sumio Iijima observa des nanotubes de carbone multi-parois en 1991 (Figure 2).^[2] La découverte des nanotubes de carbone est souvent attribuée à Iijima bien qu'ils aient été observés par d'autres chercheurs avant cette date.^[3] Cependant, la publication d'Iijima a eu le plus d'impact et marque le début du grand intérêt de la communauté scientifique pour les nanotubes de carbone. Par la suite, Bethune et Iijima observèrent, indépendamment, que l'ajout d'un catalyseur métallique lors de la synthèse des nanotubes par ablation par arc électrique, permettait de produire des nanotubes de carbone mono-paroi.^{[4][5]}

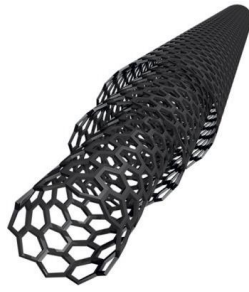


Figure 2. Nanotubes de carbone multi-parois

Le graphène, enfin, est constitué d'un plan d'atomes de carbone hybridés sp^2 ayant une structure hexagonale. Le graphène sert de matériau de base pour les matériaux graphitiques de toutes dimensionalités : fullèrenes (0D), nanotubes de carbone (1D), graphène (2D) et graphite (3D) (Figure 3).^[6]

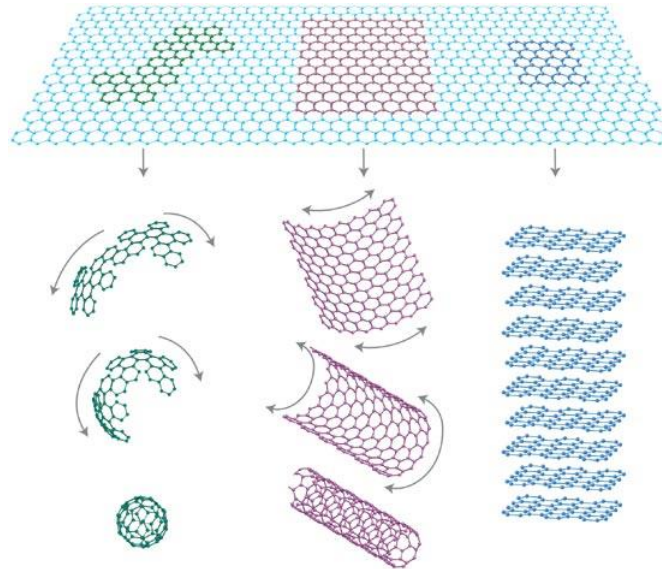


Figure 3. Le graphène est à la base des autres matériaux carbonés : les fullèrenes en vert, les nanotubes de carbone en violet et le graphite en bleu ^[6]

C'est en 2004 que les premiers plans de graphène furent isolés par Geim et Novoselov qui reçurent le prix Nobel de physique en 2010 pour leurs travaux sur ce composé.^[7]

2. Nanotubes de carbone

Depuis leur découverte, les nanotubes de carbone ont fait l'objet de nombreuses études dans des domaines variés comme la médecine,^[8] les matériaux composites,^[9] la microélectronique,^[10] le photovoltaïque,^{[11][12]} le stockage de l'énergie,^[13] ou encore l'optique.^{[14][15][16]} Ainsi, selon Web of Science, plus de 135 000 articles traitant de nanotubes de carbone ont été publiés.

2.1 Structure

La structure des nanotubes de carbone est aujourd'hui connue et la formation d'un nanotube peut être visualisée comme étant la résultante de l'enroulement d'un feuillet de graphène sur lui-même. En comparaison au graphite, la longueur de liaison entre deux atomes de carbone diminue de 1.41 à 1.25 Å.^[17] Cet enroulement conduit à un cylindre creux constitué exclusivement d'atomes de carbone hybridés sp^2 . Dans une représentation idéale, le nanotube est terminé à chacune de ses extrémités par un demi-fullerène. En fonction du nombre de feuillets enroulés en couches successives, on distingue d'une part les nanotubes simple feuillet (mono-paroi ou *single-walled carbon nanotubes* – SWCNT) et d'autre part les nanotubes multi feuillets (multi-parois ou *multi-walled carbon nanotubes* – MWCNT) (Figure 4). La longueur des nanotubes peut atteindre plusieurs microns et leur diamètre est typiquement compris entre 1 et 10 nanomètres pour les nanotubes de carbone mono-paroi et peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres pour les nanotubes de carbone multi-parois.

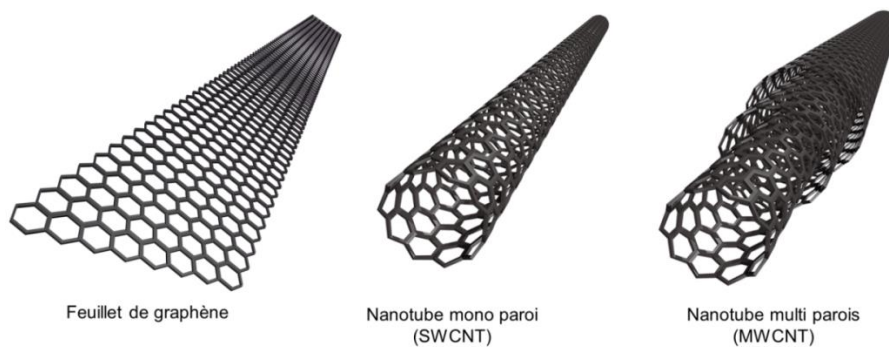


Figure 4. Structures des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone mono-paroi peuvent être soit métalliques soit semi-conducteurs selon leur diamètre et leur hélicité. Plus précisément, la structure atomique d'un nanotube de carbone mono-paroi, aussi appelée hélicité, dépend de l'orientation des motifs

hexagonaux par rapport à l'axe du tube. Ainsi, en déroulant le feuillet de graphène qui compose le nanotube de carbone, nous pouvons définir un vecteur chiral v , perpendiculaire à l'axe du tube et ayant une norme égale à la circonférence de celui-ci. Ce vecteur a pour indice (m, n) dans la base vectorielle (a_1, a_2) . (Figure 5)

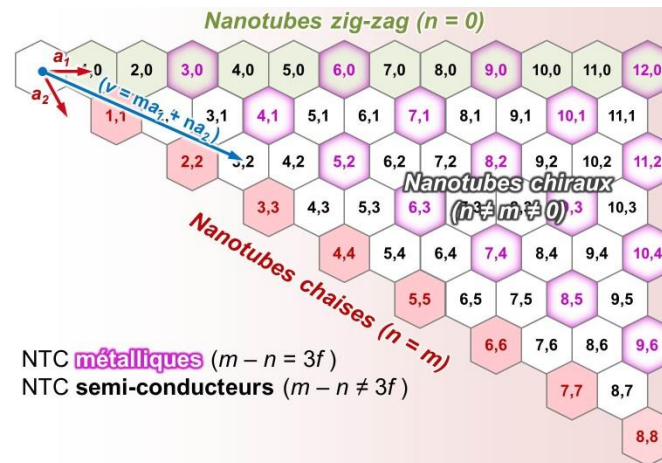


Figure 5. Cartographie des différentes espèces de nanotubes de carbone mono-paroi en fonction de leur vecteur d'enroulement

Dans le cas de la Figure 5, le vecteur v a comme indice $(3, 2)$. Il est possible de différencier les structures de type « zig-zag » lorsque $n = 0$, les structures de type « chaise » lorsque $m = n$ et les structures de type « chiral » pour tous les autres cas (Figure 6).

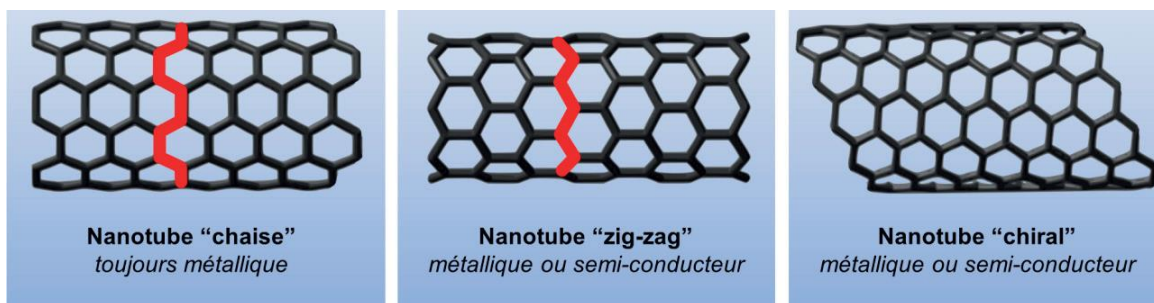


Figure 6. Différents types de nanotubes de carbone mono-paroi

Ces différences d'hélicité confèrent aux nanotubes de carbone des propriétés électroniques différentes, ainsi, si la différence $(m - n)$ est un multiple de 3, alors le nanotube de carbone sera métallique (en réalité semi-conducteur avec un *gap* très faible) et dans les autres cas le nanotube de carbone sera semi-conducteur (Figure 5).

2.2 Propriétés

De par leur structure particulière, les nanotubes de carbone possèdent des propriétés mécaniques, électroniques et thermiques intéressantes. Ainsi, un module de Young (caractéristique de la rigidité d'un matériau) de 0.9 TPa a pu être mesuré pour des nanotubes de carbone multi-parois.^[18] Cette valeur peut être comparée au module de Young de l'acier qui est de 0.2 TPa. Leur résistance à la traction est de l'ordre de 150 GPa. Les nanotubes de carbone ont une conductivité électrique pouvant atteindre 10^7 S m^{-1} et une conductivité thermique dépassant les $3000 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ à température ambiante.^[13] A basse température ($< 20 \text{ K}$) les nanotubes de carbone deviennent supraconducteurs.^[19] Les nanotubes de carbone possèdent également des propriétés de limitation optique dans une large gamme de longueurs d'onde.^[20]

2.3 Procédés de synthèse

Les nanotubes de carbone peuvent être synthétisés soit par une méthode d'ablation (par arc électrique ou par laser, procédés haute température), soit par dépôt chimique en phase vapeur sur un support catalytique (procédés moyenne température).

2.3.1 Procédés haute température

Les deux principales méthodes de synthèse haute température mettent en jeu la vaporisation du graphite et la condensation des atomes de carbone sous forme de nanotubes.

La méthode d'ablation par arc électrique est la méthode décrite par Iijima.^[2] Elle repose sur un arc électrique formé entre deux électrodes de graphite, dans une chambre sous pression réduite (de l'ordre de 0.6 atm) alimentée en gaz inerte. Dans ces conditions, l'anode se consume pour former un plasma dont la température peut atteindre 6000 °C . Ce plasma se condense sur la cathode en formant un dépôt qui contient les nanotubes de carbone. Ce procédé est simple, peu coûteux et facilement réalisable. Cependant, les rendements obtenus sont faibles en raison de la présence de nombreuses impuretés (carbone amorphe, fullerènes).

L'ablation laser a été décrite par le groupe de Smalley pour synthétiser des nanotubes de carbone et des fullerènes.^[21] Lorsqu'un laser est pointé vers une cible en graphite, des températures locales de 1000 à 2000 °C sont atteintes et la vaporisation du graphite a lieu. Ensuite la vapeur de carbone est portée par un flux gazeux vers une zone froide où elle se condense pour former les nanotubes. Cette technique de synthèse est plus coûteuse que celle

utilisant un arc électrique mais elle permet d'obtenir de meilleurs rendements et des nanotubes de carbone de meilleure qualité.

2.3.2 Procédés moyenne température

Le dépôt chimique en phase vapeur se fait à des températures comprises entre 600 et 1000 °C et consiste en la décomposition d'une source de carbone (hydrocarbures, monoxyde de carbone, éthanol) en phase gazeuse sur des particules de catalyseur métallique (fer, cobalt ou nickel). Cette méthode permet, en fonction des conditions opératoires, d'obtenir soit des nanotubes de carbone mono-paroi, soit des nanotubes de carbone multi-parois.

Les nanotubes utilisés au cours de cette thèse ont été synthétisés soit par dépôt chimique en phase vapeur (Nanocyl et nanotubes produits à l'université Xiamen en Chine), soit par la méthode d'ablation par arc électrique (n-Tec).

3. Objectifs de la thèse

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de nanotubes de carbone comme support en catalyse.

Dans un premier temps, nous avons fonctionnalisé des nanotubes de carbone avec des composés polyaromatiques, des amphiphiles, et des complexes de cobalt dans le but d'obtenir des catalyseurs robustes et utilisables en milieu aqueux. Nous avons ensuite utilisé ces nanomatériaux fonctionnalisés pour catalyser la réduction électrochimique d'eau en hydrogène. La production d'hydrogène par réduction de protons provenant de l'eau en utilisant directement l'énergie solaire ou l'électricité issue d'une source d'énergie renouvelable est l'une des solutions les plus attrayantes pour le développement d'un procédé durable de synthèse de ce combustible.

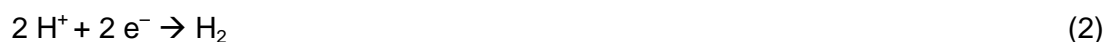
Dans un second temps, nous avons étudié l'utilisation de nanotubes de carbone comme support en catalyse hétérogène. La catalyse hétérogène est le type de catalyse le plus employé en industrie, car elle permet le recyclage du catalyseur et une isolation aisée des produits de la réaction.^[22] Ainsi, des nanotubes de carbone ont été utilisés comme support pour des nanoparticules métalliques et nous avons étudié les propriétés catalytiques de ces assemblages en synthèse organique.

Enfin, un assemblage de nanoparticules d'or supportées sur nanotubes de carbone a été utilisé pour catalyser la réaction de réduction de l'oxygène, qui est une des réactions clef à la base du fonctionnement des piles à combustible.

A. Catalyse pour la production d'hydrogène à partir d'eau

Introduction

Nos ressources énergétiques actuelles proviennent essentiellement des énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz) et il est prévu que les réserves de pétrole soient épuisées dans 50 à 150 ans.^[23] En outre, l'utilisation des énergies fossiles a conduit à de nombreux problèmes environnementaux tels que l'augmentation d'émissions de gaz à effet de serre (essentiellement le CO₂) ou la pollution atmosphérique. C'est pourquoi il est essentiel de pouvoir développer des systèmes de production d'énergie reposant sur des sources renouvelables. Parmi celles-ci, l'énergie solaire apparaît comme ayant le plus gros potentiel, avec une puissance théorique annuelle de 1.2×10^5 TW.^[24] En une heure, le soleil fournit autant d'énergie à la terre que ce que consomme l'humanité en un an. Cependant, cette source d'énergie est intermittente, et si elle est amenée à être une source d'énergie majeure, elle doit pouvoir être stockée et distribuée à la demande des utilisateurs. Une approche intéressante pour répondre à ce problème est de stocker l'énergie solaire sous forme d'énergie chimique. Ce défi scientifique implique de développer des technologies capable de collecter et de convertir l'énergie solaire puis de la stocker sous la forme de liaisons chimiques, en produisant de l'oxygène et de l'hydrogène à partir d'eau, par exemple. (Équations (1) et (2))



Dans cette optique, l'hydrogène produit serait un vecteur énergétique et pourrait permettre la mise en place d'un système ne produisant pas de carbone. L'hydrogène serait obtenu par réduction de l'eau par électrolyse, stocké puis réutilisé pour produire de l'électricité dans des piles à combustible ou de la chaleur par combustion. La production d'hydrogène peut permettre de stocker l'énergie de manière durable si l'énergie électrique initiale provient d'une ressource renouvelable. Pour l'instant la majorité de l'hydrogène produit dans le monde l'est à partir d'un procédé appelé vaporeformage d'hydrocarbures. Son principe est de produire de l'hydrogène *via* la dissociation d'hydrocarbures en présence d'eau, de chaleur et d'un catalyseur à base de nickel. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle utilise des énergies fossiles et qu'elle produit du dioxyde de carbone. Une production durable d'hydrogène implique donc sa production par électrolyse si l'on dispose d'énergie électrique provenant d'une ressource renouvelable (énergie solaire) ou par photocatalyse, domaine que nous n'aborderons pas ici.

Pour réaliser l'électrolyse de l'eau, les dispositifs les plus prometteurs sont basés sur des membranes échangeuses de protons et utilisent le platine comme électrocatalyseur. Ce dernier permet de catalyser les réactions d'oxydation et de réduction de l'eau avec un surpotentiel très faible. Cependant, le platine est un métal rare et cher.^[25] Ainsi, la viabilité d'une économie hydrogène^[26] repose en grande partie sur la conception de nouveaux catalyseurs basés sur des métaux abondants et peu chers. Dans la partie bibliographique, nous nous intéresserons à certains électrocatalyseurs, moléculaires ou particuliers, supportés ou en solution, capables de produire de l'hydrogène. Ensuite, nous verrons comment nous avons ancré des complexes de cobalt à la surface de nanotubes de carbone dans le but d'obtenir des électrocatalyseurs performants et utilisables en milieu aqueux.

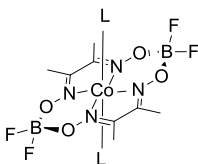
1. Bibliographie

De nombreux électrocatalyseurs ont été développés pour remplacer le platine dans la réaction de production d'hydrogène. Dans la littérature nous pouvons trouver des exemples de catalyseurs à base de molybdène,^{[27][28]} de nickel,^{[29][30][31][32]} de tungstène,^{[33][34]} de fer,^{[35][36]} de cuivre,^{[37][38]} de carbone^[39] et de cobalt.^[40] En raison d'une littérature très abondante sur le sujet, nous limiterons notre étude bibliographique aux catalyseurs moléculaires en solution dérivés de cobaloximes et aux catalyseurs supportés sur nanotubes de carbone.

1.1 Production d'hydrogène avec les cobaloximes et dérivés

1.1.1 Etat de l'art

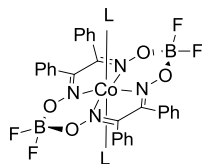
Les cobaloximes ont d'abord été développées comme mimes de la vitamine B₁₂, mais ont prouvé assez tôt leur efficacité en tant que catalyseurs pour la production d'hydrogène.^[41] Espenson a ainsi montré que la cobaloxime **1** catalysait efficacement la réduction des protons en milieu acide en présence d'agents réducteurs comme des cations métalliques (Cr²⁺, V²⁺, Eu²⁺). L'activité catalytique pour la production d'hydrogène de ces complexes est liée au potentiel de réduction du Co(II).^[42] Ainsi, des complexes avec des potentiels de réduction plus négatifs pourront catalyser la réduction des protons d'acides plus faibles que ceux qui ont des potentiels de réduction plus proches de zéro. Un déplacement vers les potentiels plus positifs de la vague catalytique a donc pour conséquence une activité pour l'électrocatalyse plus faible.



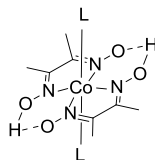
1 [Co(dmgBF₂)₂L₂] (L = H₂O, CH₃CN, DMF)

La cobaloxime **1** et ses dérivés (cobaloximes **2-4**) ont plus tard montré une activité électrocatalytique pour la production d'hydrogène dans des conditions acides non-aqueuses^{[43][44][45][46]} (voir Tableau 1 pour les conditions). Dans le cas de la cobaloxime **1**, le potentiel de réduction du Co(II) en Co(I) se situe à -0.55 V vs ECS dans l'acétonitrile. La substitution des groupements méthyles par des groupements électroattracteurs phényles dans le cas du composé **2** permet de déplacer le potentiel de réduction du Co(II) à -0.28 V vs ECS. Les complexes **4** ayant une pyridine en ligand axial catalysent aussi la réduction des protons. Lorsque le Co(II) est réduit, le ligand chlorure devient labile alors que la pyridine reste coordonnée.

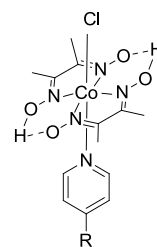
Les substitutions sur la pyridine ne modifient pas le potentiel de réduction du Co(II).^[43] Il est cependant probable que la liaison cobalt–pyridine soit fortement déstabilisée à l'état Co(I).^[47]



2 [Co(dpgBF₂)₂L₂]
(L = H₂O, CH₃CN, DMF)

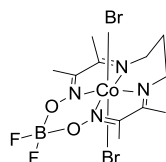


3 [Co(dmgh)₂(H₂O)₂]

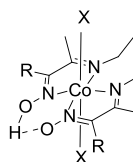


4a R = H
4b R = NMe₂
4c R = CONH*t*Bu
4d R = CO₂Me
4e R = PO₃H₂

La limitation majeure des cobaloximes est leur faible stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse en milieu acide qui conduit au déplacement des ligands glyoximes. Pour gagner en stabilité, des complexes de cobalt **5** et **6**, contenant un ligand tétradente imine/oxime, ont été développés.^[48]



5 [Co((DO)₂BF₂)pnBr₂]



6a R = Me, X = Br [Co(DO)(DOH)pnBr₂]
6b R = H, X = Cl [Co(MO)(MOH)pnCl₂]

Les performances de ces différents catalyseurs sont regroupées dans le Tableau 1. Le plus souvent, l'évaluation des performances catalytiques se fait en mesurant un voltampérogramme cyclique dans l'eau ou un solvant organique en ajoutant progressivement des quantités connues d'acide. La production d'hydrogène est ainsi mise en évidence lorsqu'une vague irréversible prend de l'importance au fur et à mesure de l'ajout d'acide. Ensuite la quantification de l'hydrogène produit peut se faire en réalisant une électrolyse avec un large excès d'acide et en mesurant l'hydrogène produit par chromatographie en phase gazeuse. La Figure 7 montre ainsi le voltampérogramme cyclique de la cobaloxime **4a** enregistré dans le DMF avec une électrode en carbone vitreux en présence de quantités de plus en plus importantes de chlorure de triéthylammonium.^[7]

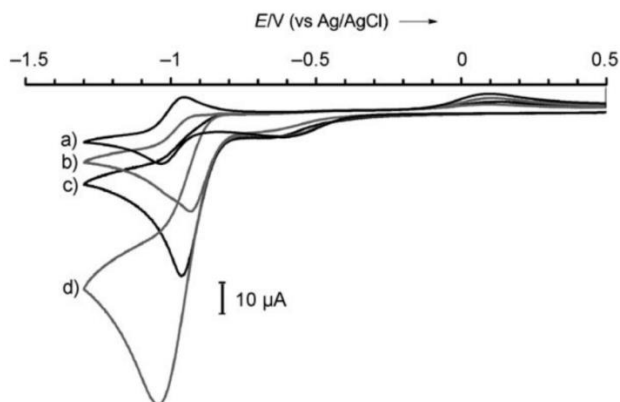


Figure 7. Voltampérométrie cyclique de **4a** (1.0 mmol L^{-1}) en présence de quantités différentes d' Et_3NHCl enregistré dans une solution de $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ (0.1 mol L^{-1}) dans le DMF avec une électrode en carbone vitreux à 100 mV s^{-1} . a) 0 éq, b) 1.5 éq, c) 3 éq, d) 10 éq.^[43]

Pour ce système, la production d'hydrogène débute à un potentiel de $-0.98 \text{ V vs Ag/AgCl}$, ce qui correspond à un surpotentiel d'environ 200 mV . Le surpotentiel correspond à la différence entre le potentiel que l'on doit appliquer au système pour que l'hydrogène soit produit et le potentiel standard du couple H^+/H_2 dans les mêmes conditions.^[49] Cela correspond à une mesure de l'énergie nécessaire pour faire fonctionner la réaction. On peut comparer ce surpotentiel à la température nécessaire qu'il faut pour passer la barrière de l'énergie d'activation dans le cas des réactions chimiques homogènes.^[49] Le rendement faradique de ce système est de 100% , ce qui signifie que ce catalyseur est très sélectif pour la réduction des protons. En effet, le rendement faradique, calculé lors d'une électrolyse, correspond au ratio entre la quantité d'hydrogène produite pendant l'électrolyse divisée par la moitié de la charge électrique qui est passée à travers l'électrode. De petites valeurs de rendement faradique indiquent qu'une grande partie du courant a été utilisé pour produire autre chose que de l'hydrogène.

Tableau 1 : Performances électrocatalytiques des cobaloximes et dérivées

Catalyseur	Electrode	Source de proton	Milieu	VC Potentiel Electrocatalytique	Potentiel de l'Electrolyse	Rendement Faradique	Ref
1	Graphite	Et ₃ NHBF ₄ (0.2 mol.L ⁻¹)	1,2- C ₂ H ₄ Cl ₂	-	-0.90 V (Ag/AgCl)	>85 %	[43]
1	Hg ^[a]	<i>p</i> - cyanoanilinium (0.1 mol.L ⁻¹)	CH ₃ CN	-0.34 V (Ag/AgCl)	-0.50 V (Ag/AgCl)	-	[44]
1	Hg ^[a]	CF ₃ COOH (0.1 mol.L ⁻¹)	CH ₃ CN	-0.43 V (Ag/AgCl)	-1.0 V (Ag/AgCl)	-	[44]
1	Hg ^[a]	Et ₃ NHCl (0.1 mol.L ⁻¹)	CH ₃ CN	-	-1.6 V (Ag/AgCl)	-	[44]
1	ECV ^[b]	CF ₃ COOH (0.045 mol.L ⁻¹)	CH ₃ CN	-0.55 V (ECS)	-0.72 V (ECS)	ca. 100 %	[45]
2	ECV ^[b]	HCl (7.5 mmol.L ⁻¹)	CH ₃ CN	-0.28 V (ECS)	-0.37 V (ECS)	90 %	[45]
4	Graphite	Et ₃ NHBF ₄ (0.2 mol.L ⁻¹)	1,2- C ₂ H ₄ Cl ₂	-	-0.90 V (Ag/AgCl)	>85 %	[43]
4	ECV ^[b]	Et ₃ NHCl	DMF	-0.98 V (Ag/AgCl)	-	-	[43]
5	Graphite	<i>p</i> - cyanoanilinium (0.3 mol.L ⁻¹)	CH ₃ CN	-0.82 V (Fc/Fc ⁺)	-0.82 V (Fc/Fc ⁺)	100 %	[48]
6a	Graphite	<i>p</i> - cyanoanilinium (0.3 mol.L ⁻¹)	CH ₃ CN	-0.78 V (Fc/Fc ⁺)	-0.78 V (Fc/Fc ⁺)	92 %	[48]

[a] Hg pool. [b] Electrode en carbone vitreux

1.1.2 Mécanismes

Mécanismes homogènes

La production d'hydrogène par les cobaloximes et leurs dérivés peut se faire selon plusieurs mécanismes.^[50] Un mécanisme hétérolytique et un mécanisme homolytique ont été proposés, tous deux impliquent la formation d'un complexe de Co(I) et sa protonation entraînant la formation d'un hydrure de Co(III) (Schéma 1).^[40] Dans le cas du mécanisme hétérolytique, l'hydrogène est produit lors de la décomposition de l'hydrure de Co(III) par une addition de proton. En ce qui concerne le mécanisme homolytique, deux hydrures de Co(III) réagissent ensemble lors d'une étape d'élimination réductrice pour former de l'hydrogène. Il y a dans ce cas une rupture homolytique de la liaison Co–H.

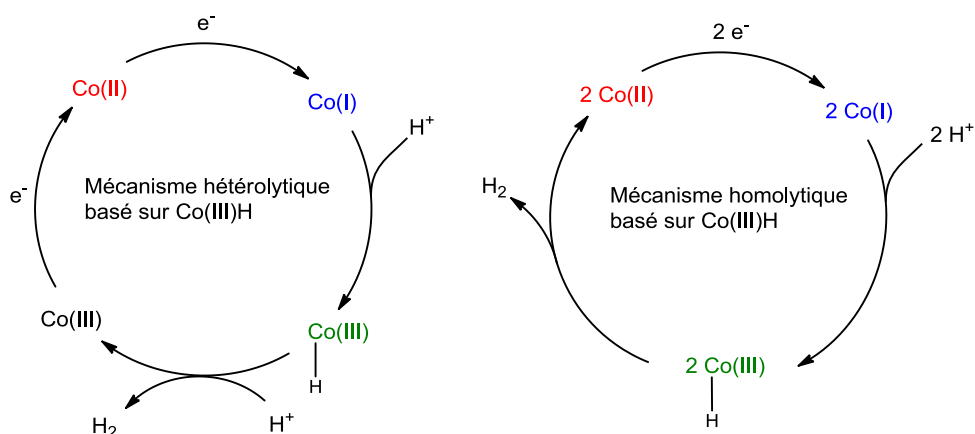


Schéma 1. Mécanismes basés sur Co(III)H.

Cependant, des calculs théoriques ont montré que l'étape de production d'hydrogène était thermodynamiquement plus favorable lorsque l'on était en présence de Co(II)H dans le cas d'un mécanisme hétérolytique.^{[51][52][53]} Pour illustrer cela, plusieurs mécanismes sont envisageables (Schéma 2). Dans tous les cas, deux électrons sont transférés au complexe, soit consécutivement (Schéma 2, mécanisme EECC avec E = transfert d'électron et C = étape de protonation) ou en alternance avec une étape de protonation (Schéma 2, mécanisme ECEC). Il est difficile d'établir une différenciation entre ces deux mécanismes en pratique. En outre, en se basant sur le Co(II)H, il est aussi possible d'envisager un mécanisme homolytique (Schéma 2). Les deux mécanismes, hétérolytique et homolytique, peuvent se dérouler en parallèle et la préférence pour un mécanisme ou l'autre est surtout une question de conditions expérimentales telles que la concentration en acide et en catalyseur ou encore l'acidité plus ou moins forte du donneur de proton.^[54]

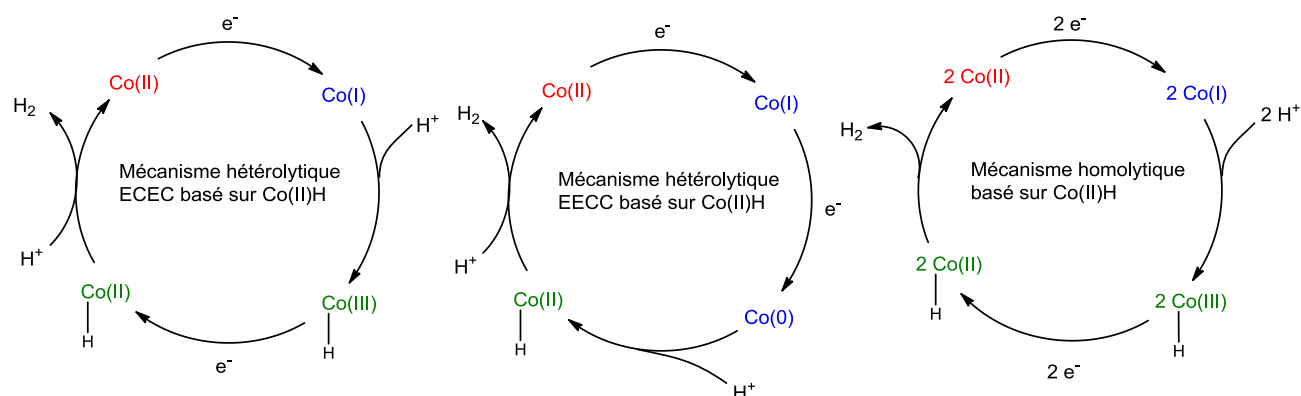


Schéma 2. Mécanismes basés sur Co(II)H

Mécanismes hétérogènes

Le plus souvent, les catalyseurs sont testés avec des électrodes en carbone vitreux, en graphite ou encore au mercure. L'activité catalytique décroît généralement après quelques dizaines de cycles en raison d'une dégradation ou d'une désactivation du catalyseur. Il est ainsi intéressant de se demander si ces catalyseurs ne se transforment pas en système hétérogène au cours de l'électrolyse.^[55] Il apparaît que les conditions expérimentales jouent un rôle essentiel. Ainsi, les cobaloximes et les dérivés diimines-dioximes se sont révélés actifs dans des solvants organiques (acétonitrile ou DMF) en présence de sources de protons avec des électrodes en carbone vitreux ou des électrodes au mercure.^{[45][40]} Le fait que ces complexes soient actifs en présence de mercure permet d'exclure la formation de cobalt métallique qui, dans ces conditions, serait alors désactivé par adsorption ou formation d'amalgame avec le mercure. Cependant, lorsque les conditions réactionnelles deviennent plus dures, la formation de nanoparticules de cobalt à la surface des électrodes a été mise en évidence.^[56] Ainsi, la réduction électrochimique de $[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ sur des électrodes en carbone vitreux dans l'acétonitrile en présence d'un excès d'acide paratoluènesulfonique conduit à la formation d'une électrode modifiée qui est ensuite active pour produire de l'hydrogène dans une solution aqueuse.^[57] De même, lorsqu'une électrolyse de la cobaloxime $[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ou du complexe diimine-dioxime $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnCl}_2]$ dans un tampon phosphate est réalisée, un dépôt solide est observé sur l'électrode.^[58] Ce dépôt est constitué de cobalt métallique enrobé d'une couche d'oxyde et de phosphore de cobalt. Ce nouveau matériau catalytique est capable de catalyser la réduction des protons en milieu aqueux neutre avec un faible surpotentiel.

Par conséquent, nous pouvons nous poser la question de savoir s'il est pertinent de développer des catalyseurs moléculaires sachant qu'ils se dégraderont en milieu aqueux et

formeront probablement du cobalt métallique. Cependant, ce problème de stabilité des complexes moléculaires peut-être surmonté en greffant ces derniers sur des supports tels que les nanotubes de carbone.^[59] Ce greffage permet aussi de travailler en milieux aqueux, grâce à une meilleure stabilité des espèces greffées, ce qui est nécessaire pour des applications pratiques.

1.2 Production d'hydrogène sur électrode solide

La réaction de production d'hydrogène est une des réactions électrochimiques les plus simples et consiste en la recombinaison de protons et d'électrons pour former de l'hydrogène moléculaire H_2 . A ce jour, le platine reste le meilleur catalyseur solide pour cette réaction et aucune alternative satisfaisante n'a été trouvée. Pour évaluer les catalyseurs, il est intéressant de regarder l'énergie libre d'adsorption de l'hydrogène ΔG_{H^*} .^[60] En effet, quel que soit le mécanisme de la réaction, l'hydrogène adsorbé sur la surface de l'électrode est un des intermédiaires. Pour que le catalyseur soit efficace, il faut que les atomes d'hydrogène H se lient à la surface de manière ni trop forte ni trop faible. Si un atome d'hydrogène s'attache de manière trop faible à la surface, alors les protons H^+ ne pourront pas venir s'adsorber sur la surface à partir de la solution. D'un autre côté, si l'atome d'hydrogène H se fixe de manière trop forte à la surface, alors il sera ensuite difficile pour lui de se décrocher pour aller dans la phase gazeuse. Ainsi, la vitesse de production d'hydrogène serait optimale si l'hydrogène à la surface était aussi stable que l'hydrogène en phase gazeuse (qui a par définition la même énergie libre que les protons et les électrons solvatés au potentiel zéro). Sur la Figure 8, nous pouvons observer que l'or, le molybdène et le nickel ne sont pas de très bons catalyseurs pour la production d'hydrogène alors que le platine, MoS_2 et les sites actifs des hydrogénases (enzymes qui catalysent la réaction de production d'hydrogène) sont de meilleurs candidats. En traçant la densité de courant d'échange en fonction de l'énergie de liaison de l'hydrogène, nous obtenons une courbe en volcan (Figure 9), les meilleurs catalyseurs se trouvant en haut de la courbe.

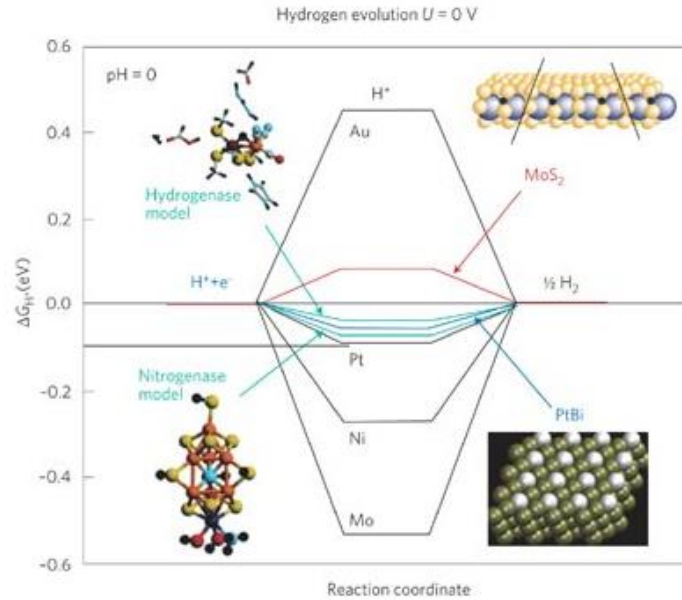


Figure 8. Diagramme d'énergie libre de la réaction de production d'hydrogène au potentiel zéro et à pH = 0 ^[60]

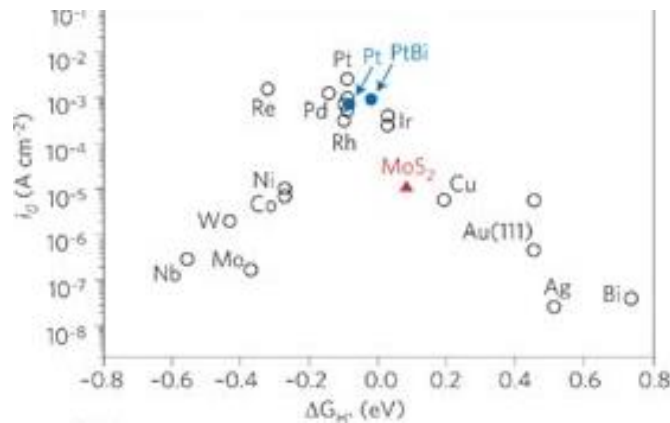


Figure 9. Graphe de la densité de courant mesurée en fonction de l'énergie libre standard d'adsorption de l'hydrogène calculée ΔG_{H^*} ^[60]

En outre, pour évaluer les performances des catalyseurs hétérogènes, il est intéressant de regarder le surpotentiel auquel la production d'hydrogène débute ainsi que le surpotentiel exigé pour obtenir une densité de courant donnée. Ces données permettent d'évaluer l'énergie nécessaire pour réaliser la réduction des protons avec le catalyseur concerné. Un autre paramètre important est la valeur de la pente de Tafel^[61] (équation de Tafel : $\eta = b \log j + a$; où j est la densité de courant, η le surpotentiel et b la pente de Tafel). Il permet d'avoir des informations sur le mécanisme de production d'hydrogène. En effet, deux mécanismes existent, impliquant trois étapes chimiques élémentaires différentes, le premier dit de Volmer-Tafel et le second dit de Volmer-Heyrovsky. L'étape de Volmer est une étape de chimisorption d'atome

d'hydrogène résultant de la réduction des protons sur la surface et les étapes de Tafel et Heyrovsky sont des étapes de production d'hydrogène et par conséquent de désorption :



La valeur de la pente de Tafel permet d'identifier l'étape cinétiquement déterminante. Ainsi, une pente d'environ 120 mV dec⁻¹ correspond à une étape de Volmer cinétiquement déterminante alors que des pentes d'environ 30 et 40 mV dec⁻¹ correspondent à des étapes de Tafel et Heyrovsky, respectivement. En outre, plus la valeur de la pente de Tafel est faible, meilleur est le catalyseur, car d'une petite augmentation du surpotentiel résultera une grande augmentation de la densité de courant et donc une production d'hydrogène plus rapide.

Pour essayer de remplacer le platine comme électrocatalyseur, les recherches se portent sur des nanomatériaux.^{[62][63]} Nous allons par la suite présenter une partie des recherches qui concernent l'utilisation des nanotubes de carbone en tant que catalyseurs ou supports dans le domaine de la production d'hydrogène.

1.2.1 Production d'hydrogène par des nanotubes de carbone activés

Récemment, plusieurs groupes ont rapporté l'utilisation de nanotubes de carbone pour la catalyse de la réduction des protons.^{[64][65][66]} Un premier exemple implique un alignement vertical hydrophobe de nanotubes de carbone multi-parois créant une « forêt » de nanotubes. Cet assemblage est actif pour produire de l'hydrogène dans l'eau à un potentiel très important de -10 V avec des courants compris entre -1 et -7 mA.^[64] Un des soucis rencontré par les auteurs est que l'hydrogène produit reste en partie adsorbé à la forêt de nanotubes.

Un second exemple, décrit par le groupe de Sun, consiste en l'utilisation de nanotubes de carbone multi-parois préalablement traités avec de l'acide sulfurique pour former des acides carboxyliques de surface.^[65] Ces nanotubes oxydés se trouvent être plus performants lorsqu'ils ont en plus subi un prétraitement cathodique. Un dépôt de ces nanotubes sur une électrode en carbone vitreux permet de catalyser la réduction des protons avec un surpotentiel de 100 mV et une densité de courant de 16.0 mA cm⁻² dans l'acide sulfurique à 0.5 M. Pour expliquer ces résultats, les auteurs postulent que les groupements carboxyliques présents sur les nanotubes jouent le rôle de relais de protons. En effet, les relais de protons, présents sur les sites actifs des

hydrogénases^[67] et sur certains complexes moléculaires,^{[32][68]} sont importants pour expliquer l'activité catalytique de ces derniers. Comme les nanotubes de carbone ont la capacité d'accepter et de stocker des électrons facilement,^{[69][11]} ils peuvent le faire durant le prétraitement cathodique. Par la suite, ces électrons sont rapidement transférés depuis les nanotubes de carbone jusqu'aux acides carboxyliques pour la réduction des protons en hydrogène. Pour boucler le cycle catalytique, des protons et des électrons sont fournis à nouveau au système à partir respectivement de la solution et de l'électrode.

Le groupe de Rinzler a aussi décrit l'utilisation de nanotubes de carbone simple-paroi activés par un traitement à l'acide sulfurique pour catalyser la réduction des protons.^[66] Dans ce cas, un prétraitement électrochimique à des potentiels négatifs est également nécessaire pour obtenir les meilleurs résultats. Les nanotubes activés permettent de catalyser la réduction des protons avec un surpotentiel nul. Les auteurs ont aussi montré que les nanotubes de carbone étaient les seuls responsables de l'activité catalytique et qu'il n'y avait pas de pollution métallique dans leurs échantillons. Une modélisation grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, pour *Density Functional Theory*) a permis d'établir un mécanisme différent de celui proposé par Sun.^[65] En effet, l'étape de chimisorption d'un proton sur un réseau carboné (étape d'association de Volmer) est beaucoup plus facile lorsque ce réseau est chargé. Et la production d'hydrogène serait basée sur un mécanisme de « Tafel adjacent » où deux atomes d'hydrogène chimisorbés sur deux nanotubes voisins réagiraient ensemble pour produire du dihydrogène (Figure 10). L'oxydation des nanotubes et l'introduction de groupements acides permettraient de créer suffisamment d'espace entre deux nanotubes voisins pour que des protons viennent s'y intercaler. Ces protons intercalés mais non chimisorbés permettent de compenser la charge négative des nanotubes au fur et à mesure que le potentiel cathodique appliqué augmente. Ainsi, la charge négative emmagasinée dans les nanotubes peut être plus importante. Comme déjà mentionné plus haut, c'est cette charge qui permet de réduire la barrière énergétique de chimisorption des protons sur le nanotube de carbone.

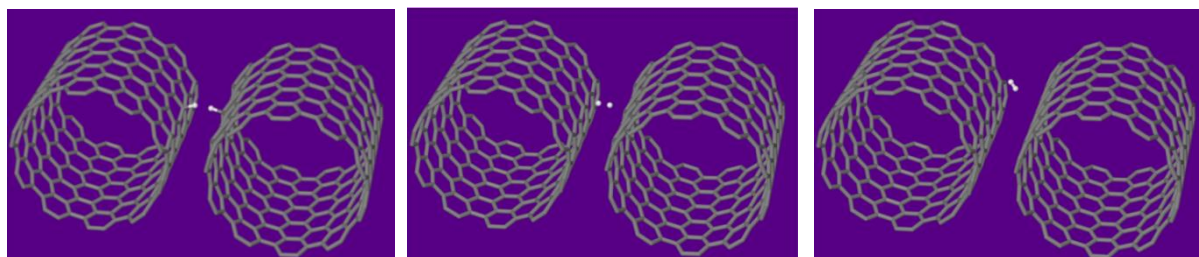


Figure 10. Mécanisme proposé de Tafel adjacent. Les calculs DFT montrent que deux atomes d'hydrogène chimisorbés sur deux nanotubes voisins n'ont qu'une barrière énergétique réduite à surmonter pour créer une molécule de dihydrogène^[65]

Récemment, Holmberg et Laasonen ont utilisé des calculs DFT pour déterminer le mécanisme de production d'hydrogène par des nanotubes de carbone purs et dopés avec de l'azote.^[70] En calculant les énergies d'activation et de réaction de chaque étape élémentaire de la réaction de production d'hydrogène, les auteurs ont conclu que le mécanisme de Volmer-Heyrovsky devait être prédominant. En outre l'étape d'Heyrovsky est l'étape cinétiquement déterminante et l'incorporation d'atomes d'azote dans les nanotubes n'améliore pas les performances électrocatalytiques du matériau pour la réaction de production d'hydrogène.

Comme le montrent ces différents exemples, le mécanisme pour expliquer la réduction catalytique des protons en hydrogène par les nanotubes de carbone n'est pas bien défini.

1.2.2 Production d'hydrogène par des nanoparticules supportées sur nanotubes de carbone

Dans cette partie, nous allons traiter de l'utilisation de nanoparticules supportées sur nanotubes de carbone pour produire de l'hydrogène. Nous nous limiterons à l'étude des nanoparticules basées sur des métaux non-nobles. Dans des conditions neutres, les métaux non-nobles sont moins efficaces que le platine pour catalyser la réduction des protons, cependant, en milieu basique cette tendance s'inverse. En milieu acide, les protons peuvent oxyder les métaux non-nobles. Par conséquent, il faut développer des méthodes pour pouvoir les utiliser dans ces conditions pour catalyser la réduction des protons. Les approches qui sont développées actuellement sont basées sur la combinaison de ces métaux non-nobles avec d'autres éléments (carbures, sulfures, phosphures...) ou sur l'encapsulation dans des nanotubes de carbone pour éviter leur oxydation.

Molybdène

Un des premiers catalyseurs à base de molybdène supporté sur nanotubes de carbone pour produire de l'hydrogène a été décrit par le groupe de Sasaki.^[71] La carburation de molybdate d'ammonium en présence de nanotubes de carbone multi-parois conduit à la formation de carbure de molybdène nanostructuré supporté sur les nanotubes. Cet assemblage, déposé sur une couche pour diffusion de gaz (GDL, pour *Gas Diffusion Layer*), permet d'obtenir une densité de courant d'échange de 1 mA cm^{-2} pour un surpotentiel de 63 mV dans une solution aqueuse de HClO_4 à 0.1 M. $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNT}$ a de meilleures performances catalytiques pour la production d'hydrogène comparé à Mo_2C supporté sur du carbone XC-72R, à Mo_2C seul ou à une électrode en molybdène. Cette amélioration provient de la combinaison des effets électroniques et de support. D'une part, le processus de carburation sur les nanotubes de

carbone permet d'obtenir des nanoparticules non agrégées et bien dispersées, et grâce à la grande surface spécifique des nanotubes, de nombreux sites actifs sont disponibles. D'autre part, l'assemblage $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNT}$ possède une cinétique de transfert d'électrons rapide grâce à la bonne conductivité électrique des nanotubes de carbone.

Lin *et al.*, ont publié l'utilisation de nanoparticules de MoS_3 supportées sur nanotubes de carbone pour catalyser la réduction des protons en hydrogène.^[72] Le nanomatériau est synthétisé à partir de nanotubes de carbone oxydés et de tétrathiomolybdate d'ammonium qui précipite après l'ajout d'acide chlorhydrique. La réaction de production d'hydrogène se fait avec un surpotentiel de 130 mV dans une solution d'acide sulfurique à 1 M. Après 500 cycles, la densité de courant observée est égale à 88 % de la valeur initiale, ce qui montre la stabilité de l'assemblage au cours du temps. L'espèce active, identifiée par analyse *post-mortem*, est MoS_2 et se forme lors de la première polarisation. L'activité catalytique est meilleure lorsque cette espèce est supportée, ce qui est concordant avec ce qui a été décrit par Sasaki.

Récemment, Kim *et al.* ont synthétisé un catalyseur à base de sulfure de molybdène supporté sur des nanotubes de carbone enrichis en azote,^[73] les nanotubes formant une « forêt » à la surface de l'électrode de carbone vitreux (Figure 11).

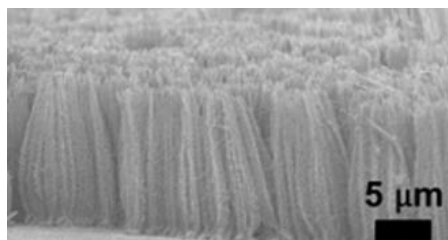


Figure 11. Image en microscopie électronique à balayage à émission de champ des assemblages MoS_x/NCNT ^[73]

Les atomes d'azote présents dans le réseau carboné des nanotubes permettent d'interagir avec les molécules de tétrathiomolybdate d'ammonium pendant la phase de synthèse pour créer un réseau dense de nanoparticules de MoS_x amorphe *via* une réduction en présence d'acide chlorhydrique (Figure 12).

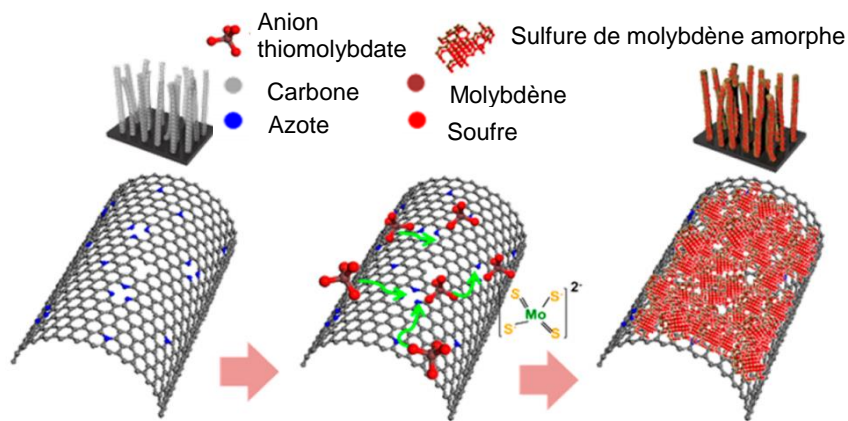


Figure 12. Synthèse du catalyseur ^[73]

Cet assemblage permet de catalyser la réduction des protons avec un surpotentiel de 75 mV. Pour obtenir une densité de courant de 10 mA cm^{-2} , un surpotentiel de 110 mV est nécessaire dans l'acide sulfurique à 0.5 M. Une pente de Tafel de 40 mV dec^{-1} est obtenue pour ce catalyseur, ce qui concorde avec un mécanisme de production d'hydrogène de type Volmer-Heyrovsky où l'étape de désorption électrochimique est la plus lente.

Nickel

McArthur *et al.* ont greffé des nanoparticules de nickel sur des nanotubes de carbone multi-parois *via* une méthode de dépôt par laser pulsé.^[74] Les nanoparticules obtenues ont une taille moyenne de 4 nm et l'assemblage permet d'obtenir une densité de courant de 20 mA cm^{-2} à un surpotentiel de 220 mV dans une solution aqueuse de KOH 1 M. L'étude des courbes de polarisation de Tafel et des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique montrent que l'étape cinétiquement déterminante lors de la production d'hydrogène est l'étape de chimisorption des protons à la surface du métal (étape de Volmer).

L'équipe de Dai a développé un catalyseur basé sur une nanostructure d'oxyde de nickel/nickel supportée sur nanotubes de carbone pour produire de l'hydrogène.^[75] La synthèse se fait à partir de l'hydrolyse de sels de nickel en hydroxyde de nickel sur les parois de nanotubes de carbone oxydés. Un recuit à 300 °C sous flux d'argon de cet objet permet ensuite de former le catalyseur NiO/Ni-CNT. Il est intéressant de noter que dans les mêmes conditions, mais en absence de nanotubes de carbone oxydés, l'hydroxyde de nickel est totalement réduit en nickel métallique. Ainsi, les nanotubes de carbone freinent la réduction du nickel oxydé en nickel métallique *via* une interaction du métal avec les atomes d'oxygène de la surface du nanotube oxydé. Ce processus évite la formation d'agrégats de nanoparticules métalliques. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage par transmission permettent d'observer des nanoparticules de 10 nm. Une cartographie chimique par spectroscopie des

pertes d'énergie (EELS, pour *Electron Energy-Loss Spectroscopy*) révèle une structure cœur-coquille Ni-NiO. Des images haute-résolution montrent que la coquille de NiO n'est pas uniforme, créant ainsi des nano-interfaces Ni/NiO (Figure 13).

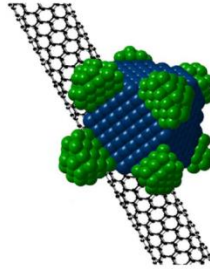


Figure 13. Structure NiO/Ni-CNT ^[75]

Les performances catalytiques de NiO/Ni-CNT ont été évaluées en déposant le catalyseur sur une électrode à disque tournant dans l'hydroxyde de potassium 1 M. Le surpotentiel pour la production d'hydrogène est quasiment nul et une densité de courant de 10 mA cm^{-2} est atteinte pour un surpotentiel inférieur à 100 mV. Pour expliquer ces résultats, les auteurs ont synthétisé deux autres catalyseurs, l'un constitué de particules de NiO sur des nanotubes de carbone (NiO-CNT) et l'autre de particules de Ni supportées (Ni-CNT). Ces deux catalyseurs ont montré des performances catalytiques plus faibles pour la production d'hydrogène que NiO/Ni-CNT (surtout NiO-CNT). En milieu alcalin, la réduction des protons peut se faire selon un mécanisme Volmer-Heyrovsky ou Volmer-Tafel.



Les deux mécanismes comprennent l'adsorption d'une molécule d'eau et sa réduction électrochimique pour former un atome d'hydrogène et un ion hydroxyde adsorbés, ensuite l'ion hydroxyde est désorbé. Ainsi, à la surface de NiO/Ni, l'ion hydroxyde généré pourrait préférentiellement s'attacher sur un site de NiO en raison de la charge positive portée par le nickel et des orbitales *d* vacantes. Par ailleurs, l'atome d'hydrogène pourrait s'adsorber sur un site de Ni facilitant ainsi le processus Volmer. Ceci explique que le NiO seul ne catalyse pas bien la réduction des protons en raison de l'absence de site pour adsorber l'hydrogène. Dans le

cas du Ni, les ions hydroxydes viennent empoisonner la surface et réduisent l'activité catalytique.

Fer

Une étude portant sur les performances de l'oxyde de fer Fe_2O_3 en tant que catalyseur de la réaction de production d'hydrogène a été réalisée par l'équipe de Ghaffarinejad.^[76] Dans cet article, les auteurs comparent l'activité catalytique du Fe_2O_3 , des nanoparticules de Fe_2O_3 et des nanoparticules de Fe_2O_3 supportées sur des nanotubes de carbone. Les différentes formes de l'oxyde de fer ont été déposées sur une électrode à pâte de carbone et les performances catalytiques ont été évaluées. Les conclusions de l'étude indiquent que le meilleur catalyseur est celui composé des nanoparticules supportées sur les nanotubes de carbone. Les auteurs ne donnent pas d'explication pour rationaliser ce résultat mais on peut supposer que la grande surface spécifique des nanoparticules et des nanotubes ainsi que la bonne conductivité électrique des nanotubes de carbone sont responsables de cette amélioration de l'activité catalytique.

Le groupe de Dai a développé un catalyseur hybride composé de nanofeuillets de $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{S}_2$ supportés sur nanotubes de carbone *via* une approche solvothermale.^[77] Le catalyseur $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{S}_2/\text{CNT}$ permet d'obtenir des densités de courant de 20 et 100 mA cm^{-2} pour des surpotentiels de 120 et 170 mV respectivement dans l'acide sulfurique 0.5 M. La stabilité du catalyseur a été étudiée en évaluant la perte d'activité après 1000 cycles de voltampérométrie cyclique, les courbes de courant-potentiel obtenues dans les deux cas sont similaires. La pente de Tafel pour ce catalyseur est de 46 mV dec^{-1} . L'utilisation de nanotubes de carbone partiellement oxydés comme support permet d'obtenir des nanoparticules dispersées à leurs surfaces. Des calculs DFT ont permis de montrer que le site actif de catalyse se trouvait sur les atomes de soufre et que l'énergie d'adsorption de l'hydrogène sur ces atomes était faible. Par ailleurs, la présence de cobalt affaiblit la liaison soufre-hydrogène et permet ainsi de favoriser la création de liaisons hydrogène-hydrogène.

Cobalt

Récemment, plusieurs groupes ont publié des articles concernant des catalyseurs à base de nanoparticules de cobalt supportées sur nanotubes de carbone.^{[78][79][77][80]} Ainsi, le groupe d'Asefa et Zou a décrit l'utilisation de nanoparticules de cobalt encapsulées dans des nanotubes de carbone enrichis en azote (Co-NRCNT, pour *Cobalt-embedded nitrogen-rich carbon nanotubes*).^[78] Ce catalyseur permet de réduire les protons en hydrogène à tous les pH

de 0 à 14. La synthèse de cet assemblage comprend deux étapes, (Schéma 3) la première étant l'auto-assemblage, à 500 °C sous azote, de cyanoguanidine avec du chlorure de cobalt hexahydraté pour former du nitrure de carbone graphitique fonctionnalisé avec du Co^{2+} . La seconde étape est un traitement thermique à 700 °C sous azote suivi d'un traitement acide avec de l'acide sulfurique 0.5 M pendant 24 h.

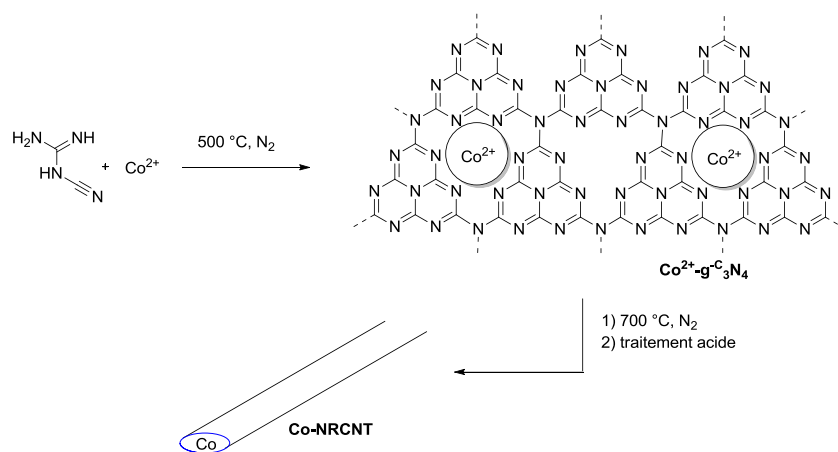


Schéma 3. Synthèse de l'assemblage Co-NRCNT

Des analyses de spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS, pour *X-ray Photoelectron Spectrometry*) permettent de confirmer la présence de cobalt métallique dans l'assemblage Co-NRCNT. La réduction des protons en hydrogène est catalysée avec un surpotentiel de 50 mV dans l'acide sulfurique 0.5 M par cet assemblage et des densités de courant de 1 et 10 mA cm^{-2} sont atteintes pour des surpotentiels de 140 et 260 mV, respectivement. L'activité catalytique de Co-NRCNT a aussi été évaluée dans un milieu basique (KOH 1 M). Dans ces conditions, les performances du catalyseur au cobalt sont proches de celles de Pt/C, avec un surpotentiel supérieur de 50 mV. Lorsque le potentiel appliqué est inférieur à -0.5 V , Co-NRCNT fournit même des densités de courant plus élevées que Pt/C. Enfin, les performances électrocatalytiques de Co-NRCNT en milieu neutre (tampon phosphate, pH 7) sont moins bonnes du fait de cinétiques intrinsèquement plus lentes, avec des densités de courant de 1 mA cm^{-2} atteintes pour un surpotentiel de 330 mV. En outre, ce catalyseur semble stable puisqu'une densité de courant de 1 mA cm^{-2} a été conservée pendant 8.5 h au cours d'électrolyses dans différents milieux. L'origine de cette activité catalytique est liée à la présence de nanoparticules de cobalt, bien que celles-ci ne catalysent pas la réaction proprement dite car elles ne sont pas accessibles (encapsulées dans les nanotubes). En effet, lorsque les auteurs ont remplacé le cobalt par du fer ou du nickel pour former Fe-NRCNT et Ni-NRCNT, les performances catalytiques étaient moins bonnes. Ainsi, les performances catalytiques ont été

attribuées à des effets de coopération et de synergie entre les nanoparticules de cobalt et les nanotubes de carbone enrichis avec de l'azote. Par exemple, les atomes d'azote interagissent mieux avec les protons que les atomes de carbone grâce à la présence d'un doublet non-liant. De plus, les atomes d'azote étant plus électronégatifs que le carbone, la charge positive sur les atomes de carbone adjacents aux atomes d'azote est plus élevée. Ainsi, ces atomes de carbone peuvent devenir des sites actifs de catalyse. Enfin, la présence de nanoparticules métalliques permet de réduire le potentiel de transfert des électrons de l'électrode vers les nanotubes et ainsi faciliter la réduction des protons en hydrogène. Selon ce principe, le même groupe a synthétisé des nanoparticules de cobalt encapsulées dans des nanotubes de carbone enrichis en azote à partir de chlorure de cobalt et d'urée, catalysant efficacement la production d'hydrogène à partir de l'eau de mer.^[81]

Parallèlement à cette étude, le groupe de Bao a montré que des assemblages de nanoparticules métalliques encapsulées dans des nanotubes de carbone enrichis en azote catalysaient la réduction des protons (Figure 14).^[82] Ces nanohybrides sont synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur à partir de pyridine et de nanoparticules métalliques à 700 °C. De l'ammoniaque peut être ajouté pour augmenter la proportion d'azote dans les nanotubes formés. Différents catalyseurs à base de cobalt, de fer et d'alliage fer-cobalt ont été préparés. Le meilleur catalyseur est FeCo@NCNTs-NH qui catalyse la production d'hydrogène avec un surpotentiel de 70 mV dans l'acide sulfurique à 0.1 M. Après 10 000 cycles de voltampérométrie cyclique, les performances catalytiques de ce catalyseur sont maintenues, ce qui démontre sa stabilité. La pente de Tafel pour FeCo@NCNTs-NH est de 74 mV dec⁻¹, indiquant que la production d'hydrogène se fait vraisemblablement *via* un mécanisme de Volmer-Heyrovsky. Des calculs DFT montrent que l'adsorption des protons à la surface des nanotubes fonctionnalisés se fait avec une enthalpie libre d'adsorption presque nulle, ce qui facilite l'étape d'adsorption de Volmer. La présence de nanoparticules métalliques et des atomes d'azote dans le réseau carboné permet une stabilisation des atomes d'hydrogène adsorbés, ce qui n'est pas possible dans le cas de nanotubes de carbone seuls. Ainsi, l'activité catalytique des assemblages de nanoparticules métalliques encapsulées dans des nanotubes de carbone enrichis en azote est accrue.

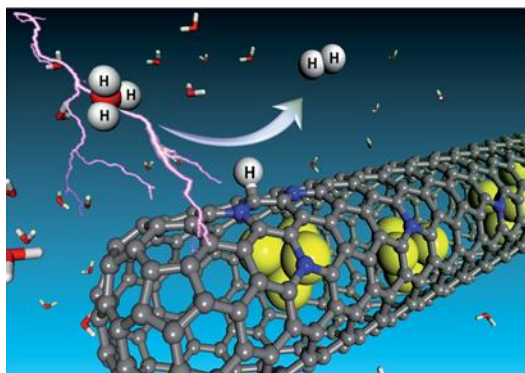


Figure 14. Représentation de la production d'hydrogène à la surface du Fe@NCNT. Les boules grises représentent le carbone, les jaunes le fer, les bleues l'azote, les rouges l'oxygène et les blanches l'hydrogène ^[82]

Enfin, Sun *et al.* ont mis au point des nanocristaux de phosphore de cobalt supportés sur nanotubes de carbone.^[79] Ce catalyseur, déposé sur une électrode en carbone vitreux, catalyse la réduction des protons avec un surpotentiel de 40 mV, et des densités de courant de 2 et 10 mA cm⁻² sont obtenues pour des surpotentiels de 70 et 122 mV, respectivement. Après 2000 cycles de voltampérométrie cyclique, le catalyseur conserve les mêmes propriétés, ce qui montre sa stabilité. Des mesures de chromatographie en phase gazeuse de l'hydrogène produit ont aussi permis de montrer que la production d'hydrogène se faisait avec un rendement faradique proche de 100 %. La pente de Tafel pour CoP/CNT est de 54 mV dec⁻¹, ce qui indique que la production d'hydrogène se fait vraisemblablement selon un mécanisme de Volmer-Heyrovsky. Des analyses XPS permettent de suggérer que le cobalt de CoP porte une charge partielle positive (δ^+) alors que le phosphore porte une charge partielle négative (δ^-). Ce phosphore chargé négativement pourrait jouer le rôle de relai de protons et le cobalt d'accepteur d'hydruce ce qui faciliterait la réaction de production d'hydrogène.^{[29][83]}

Les performances de ces différents catalyseurs hétérogènes supportés sur nanotubes de carbone sont regroupées dans le Tableau 2. De ces différentes études, nous pouvons conclure que les nanotubes de carbone sont de bons supports pour les électrocatalyseurs en raison de leur grande surface spécifique, de leur capacité à être oxydés (formant des sites de nucléation de nanoparticules) et de leur grande conductivité électrique qui permet une bonne liaison entre l'électrode et le catalyseur.

Tableau 2. Performances électrocatalytiques des catalyseurs hétérogènes supportés sur nanotubes de carbone

Catalyseur	Densité de courant (mA cm ⁻²)	Surpotentiel correspondant (mV)	Pente de Tafel (mV dec ⁻¹)	Milieu	Ref
Mo ₂ C/CNT	1	63	55.2	HClO ₄ 0.1 M	[71]
	10	152			
MoS ₃ /CNT	1.12	150	40	H ₂ SO ₄ 1 M	[72]
	10.83	200			
MoS _x /NCNT	10	110	40	H ₂ SO ₄ 0.5 M	[73]
Ni/MWCNT	20	220	130	KOH 1 M	[74]
NiO-Ni/CNT	10	100	82	KOH 1 M	[75]
CPE-Fe ₂ O ₃ -CNT	-	-	142	H ₂ SO ₄ 2 M	[76]
Co-NRCNT	1	140	69	H ₂ SO ₄ 0.5 M	[78]
	10	260			
CoP/CNT	2	70	54	H ₂ SO ₄ 0.5 M	[79]
	10	122			
FeCo@NCNTs-NH	1	150	70	H ₂ SO ₄ 0.1 M	[82]
	5	235			
	10	290			
Fe _{0.9} Co _{0.1} S ₂ /CNT	20	120	46	H ₂ SO ₄ 0.5 M	[77]
	100	170			

1.2.3 Production d'hydrogène par un complexe moléculaire greffé sur nanotubes de carbone

Dans cette partie, nous allons présenter les travaux que le groupe de Vincent Artero a réalisé pour greffer de manière covalente ou non des complexes métalliques (Ni, Co) sur des nanotubes de carbone.^{[84][59][85]}

Un premier exemple de greffage de catalyseur moléculaire pour la réduction des protons a été effectué en fonctionnalisant de manière covalente des nanotubes de carbone multi-parois.^[85] Cette fonctionnalisation a été réalisée en réduisant électrochimiquement des sels d'aryles diazonium conduisant à la formation de liaisons covalentes nanotubes de carbone-aryle.^{[86][87]}

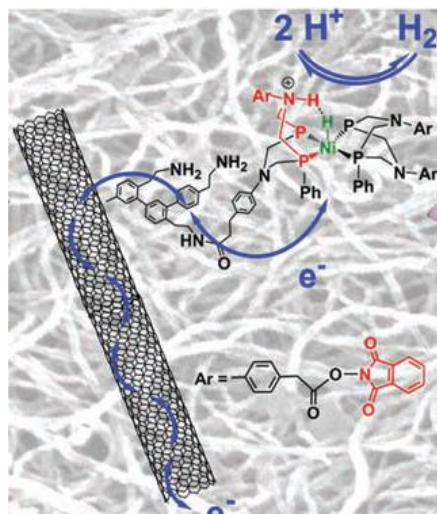


Figure 15. Représentation du catalyseur greffé aux nanotubes de carbone^[85]

Les groupements aryles comprenant des fonctions amines, il a été possible d'y attacher un complexe de nickel dérivé de ceux développés par DuBois^{[32][68]} via la formation d'une liaison amide (Figure 15). Le complexe de nickel est inspiré du site actif des hydrogénases FeFe et comporte un relai de protons (une fonction amine).^[32] Cet assemblage permet de catalyser la réduction des protons dans l'acétonitrile en présence d'acide (1:1 mol/mol [DMFH]OTf/DMF) avec un surpotentiel de 200 mV. Les performances de ce catalyseur ont aussi été évaluées en milieu aqueux et dans ce cas, la réduction des protons se fait à l'équilibre thermodynamique et une densité de courant de 4 mA cm^{-2} est atteinte pour un surpotentiel de 300 mV dans l'acide sulfurique 0.5 M. Une électrolyse à -300 mV vs ENH pendant 10 h permet de déterminer une valeur de TON (*Turnover Number*) de 100 000 et un rendement faradique de 100 %. Les bonnes performances de ce catalyseur sont attribuées au fait que les nanotubes de carbone

permettent une bonne conduction des électrons de l'électrode jusqu'au catalyseur et que leur grande surface spécifique permette un fort chargement catalytique.

De la même façon, un dérivé diimine-dioxime de cobalt a été greffé de manière covalente sur des nanotubes de carbone multi-parois.^[59] Pour ce faire, un dérivé du complexe diimine-dioxime de cobalt comportant une fonction acide activé a été synthétisé (Figure 16).

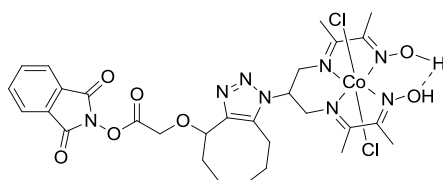


Figure 16. Complexe diimine-dioxime de cobalt

Ce complexe est mis à réagir avec les fonctions amines portées par des groupements aryles, greffées sur les nanotubes de carbone pour former des liaisons amides et ainsi lier le catalyseur à la surface des nanotubes de carbone (Figure 17). Grâce à cet assemblage, les performances catalytiques pour la production d'hydrogène d'un complexe diimine-dioxime ont pu être évaluées pour la première fois en milieux aqueux. Ainsi, dans un tampon acétate 0.1 M à pH 4.5, de l'hydrogène est produit avec un surpotentiel de 350 mV avec ce catalyseur et pour atteindre une densité de courant de 1 mA cm^{-2} , un surpotentiel de 590 mV est nécessaire. Lors d'une électrolyse à -590 mV vs ENH de 7 h, un TON de 55 000 a été calculé avec un rendement faradique de 97 %. L'immobilisation du catalyseur sur les nanotubes de carbone permet d'augmenter grandement sa stabilité (en comparaison, le catalyseur $\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2$ **6a** est dégradé après 50 cycles^[48]) grâce notamment à un apport rapide d'électrons du nanotube de carbone vers le catalyseur qui permet de réduire la durée de vie des intermédiaires réactionnels et ainsi d'éviter la dégradation du complexe. En outre, l'immobilisation du catalyseur permet d'éviter des réactions parasites de formation de dimères qui peuvent se produire lors du processus de réduction.^[88] Les métaux de ces dimères ont des sphères de coordination modifiées qui ne sont pas adaptées à la catalyse. Des analyses XPS montrent que le complexe n'est pas dégradé à la fin de l'électrolyse et qu'il n'y a pas de formation de nanoparticules. Enfin, ces données permettent d'exclure un mécanisme homolytique, étant donné que deux molécules immobilisées à la surface des nanotubes ont peu de chance de réagir ensemble.

En conclusion, nous pouvons dire que l'immobilisation de catalyseurs moléculaires sur des nanotubes de carbone permet leur utilisation en milieu aqueux ce qui correspond à des applications pratiques. Ce greffage permet aussi d'améliorer grandement la stabilité de ces complexes et la bonne conductivité des nanotubes de carbone permet d'avoir une transmission efficace des électrons de l'électrode vers le catalyseur. Notons que les méthodes de greffage non-covalentes semblent être meilleures car elles ne détériorent pas les nanotubes de carbone et préservent ainsi leurs propriétés. Nous avons ainsi envisagé d'utiliser la technique de π -*stacking* des pyrènes sur les nanotubes de carbone pour fonctionnaliser ces derniers avec un complexe diimine-dioxime de cobalt.

2. Assemblage pyrène-nanotubes de carbone

Dans cette partie, nous verrons comment nous avons fonctionnalisé des nanotubes de carbone multi-parois avec des dérivés pyréniques pour fabriquer un assemblage capable de catalyser la réduction des protons en milieu aqueux. L'utilisation de molécules basées sur les pyrènes permet de réaliser des assemblages avec les nanotubes de carbone *via* π -stacking.^[90] Ces assemblages ont l'avantage de ne pas détériorer la structure des nanotubes de carbone et ainsi de conserver leurs propriétés, notamment électroniques. En accrochant ces complexes moléculaires à la surface de nanotubes de carbone, nous espérons améliorer leur stabilité et leurs performances électrocatalytiques, mais également permettre leur utilisation en milieu aqueux.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la synthèse du dérivé pyrénique **9** puis à son assemblage sur les nanotubes de carbone, et enfin à l'évaluation de ses performances électrocatalytiques pour la production d'hydrogène.

2.1 Synthèse du dérivé pyrénique **9**

La synthèse du dérivé pyrénique **9** se fait en assemblant, *via* une réaction de chimie click sans cuivre développée par Bertozzi,^[91] la partie pyrène **7** comportant une cyclooctyne tendue, et le complexe diimine-dioxime de cobalt **8** qui incorpore une fonction azoture (Schéma 4). Cette réaction a été choisie car elle permet d'assembler facilement et avec un bon rendement deux partenaires sans utiliser de catalyseur métallique. En effet, la présence du ligand diimine-dioxime nous empêche de réaliser la réaction dans les conditions « classiques » impliquant du cuivre car celui-ci pourrait se substituer au cobalt.

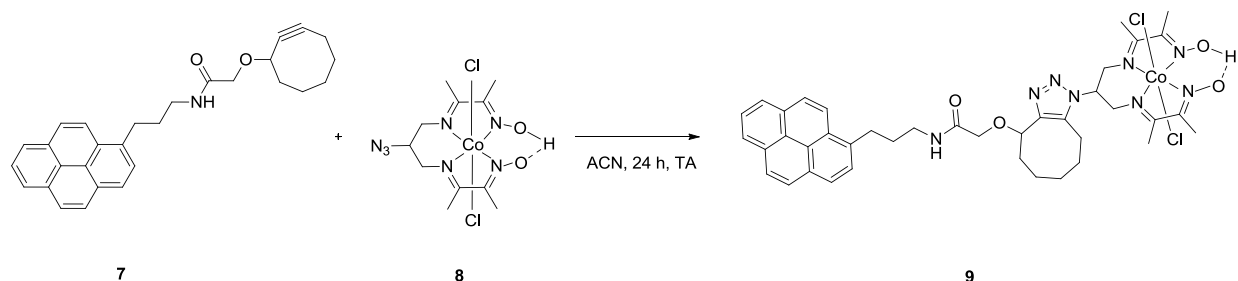


Schéma 4. Schéma de synthèse du dérivé pyrénique **9**

La synthèse de la partie cyclooctyne **7** se fait à partir du cycloheptène **10** qui réagit avec du bromoforme en présence de *tert*-butanolate de potassium pour former le composé bicyclique **11**. Cette réaction de cyclopropanation passe par la formation d'un dibromocarbène, relativement stable, qui réagit avec l'alcène **10** pour former le dibromo-cyclopropane **11**. Ce composé subit une attaque nucléophile du glycolate de méthyle **12** en présence de perchlorate d'argent qui conduit à la formation du cycle à 8 chaînons **13**. Le perchlorate d'argent sert ici d'acide de Lewis et active le composé dibromé **11**. Une élimination du brome, à l'aide de DBU, permet d'introduire la triple liaison de la cyclooctyne **14** et une saponification de l'ester en présence de méthanolate de sodium génère une fonction carboxylique. L'acide carboxylique présent est ensuite activé avec du *N*-hydroxysuccinimide pour former la cyclooctyne activée **15** (Schéma 5) qui est obtenue avec un rendement global de 23 % en 4 étapes à partir du cycloheptène **10**.

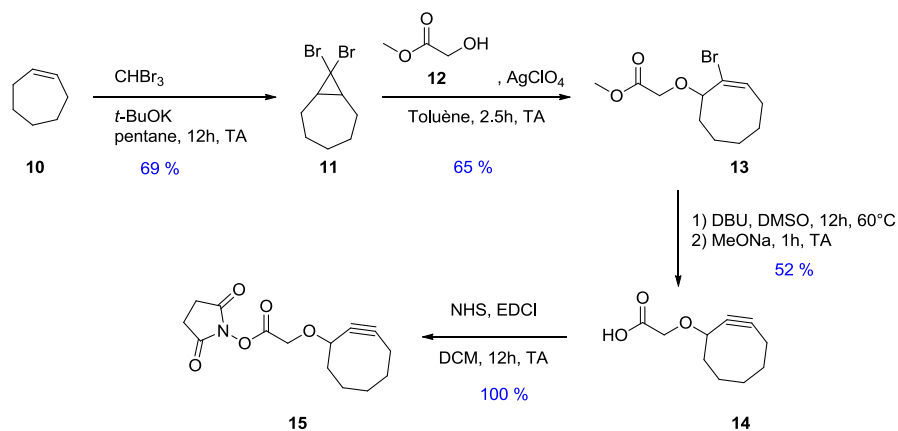
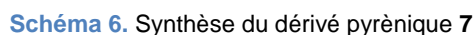


Schéma 5. Synthèse de la cyclooctyne activée **15**

La cyclooctyne **15** est ensuite mise à réagir avec le dérivé pyrénique **17**, comportant une fonction amine, pour former la cyclooctyne avec la partie pyrène **7** (Schéma 6). L'amine **17** est obtenue par un réarrangement de Curtius à partir de l'acide 4-(pyren-1-yl)butanoïque **16** qui est disponible commercialement (Schéma 7). Le réarrangement de Curtius permet la transformation d'une fonction « acyl-azide » en isocyanate,^[92] qui s'hydrolyse pour former un acide carbamique instable qui va décarboxyler spontanément. Une amine est ainsi obtenue à partir d'un acide carboxylique avec la perte d'un atome carbone.



44

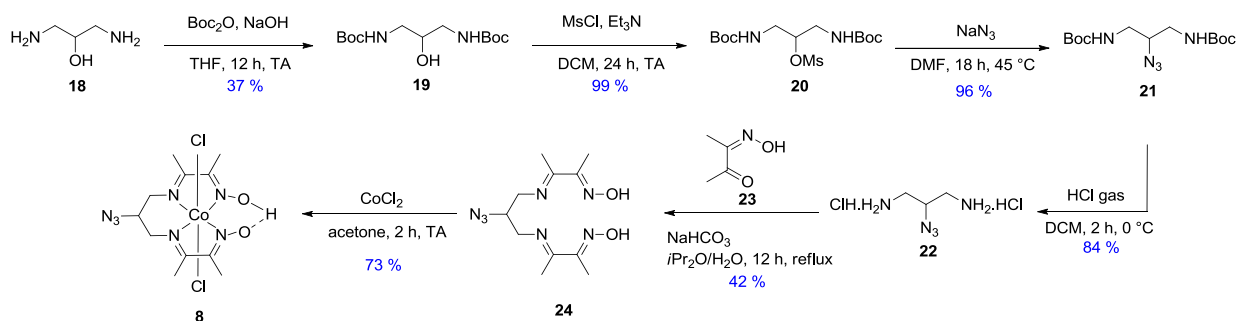


Schéma 8. Synthèse du complexe diimine-dioxime [Co(DO)(DOH)N₃-pnCl₂] **8**

2.2 Assemblage sur nanotubes de carbone, caractérisation et propriétés électrochimiques

Les nanotubes de carbone peuvent interagir avec les molécules aromatiques comme le pyrène par π -stacking pour donner un assemblage qui est stable en milieu aqueux.^{[89][90][93]} L'avantage de cette technique est qu'elle ne modifie pas la structure des nanotubes de carbone qui gardent ainsi leurs propriétés. Dans notre cas, l'assemblage a été réalisé en ajoutant des nanotubes de carbone multi-parois à une solution du composé **9** dans le méthanol (Figure 19). Le méthanol est utilisé car c'est un solvant polaire, qui va favoriser les interactions entre le pyrène et les nanotubes de carbone. Pour s'assurer que le dérivé pyrénique **9** se fixe bien sur les nanotubes de carbone, un suivi de l'assemblage a été réalisé par LC-MS. Ainsi, la diminution progressive de la quantité de composé **9** dans le surnageant a été observée.

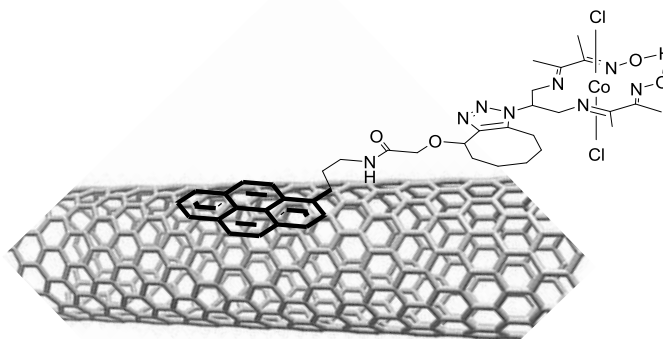


Figure 19. Assemblage pyrèneCo/CNT

Cet assemblage pyrèneCo/CNT a été analysé par XPS, ce qui a permis de confirmer la présence du complexe de cobalt à la surface des nanotubes de carbone. Dans la région du cobalt, nous pouvons observer deux pics distincts aux énergies de 780.0 eV et 794.9 eV qui

correspondent aux électrons des niveaux $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ du cobalt avec un ratio 2:1 (Figure 20). La différence de 14.9 eV entre les deux pics et l'absence de pics satellites permettent de confirmer la présence d'ions Co(III) dans l'échantillon.^[59] En faisant le ratio des aires des pics correspondant aux atomes d'oxygène, de carbone, d'azote et de cobalt, nous pouvons estimer les proportions atomiques suivantes : C/Co = 250.1 ; N/Co = 9.3 ; O/Co = 10.1. Le rapport N/Co est proche du rapport théorique ($N/Co_{th} = 8$) et nous avons environ un atome de cobalt pour 250 atomes de carbone. Le rapport O/Co est assez éloigné du rapport théorique ($O/Co_{th} = 4$), ce qui peut s'expliquer par le fait qu'il reste peut être du solvant qui a servi à préparer l'échantillon (ici le méthanol) ou qu'il y a une oxydation partielle des nanotubes de carbone.

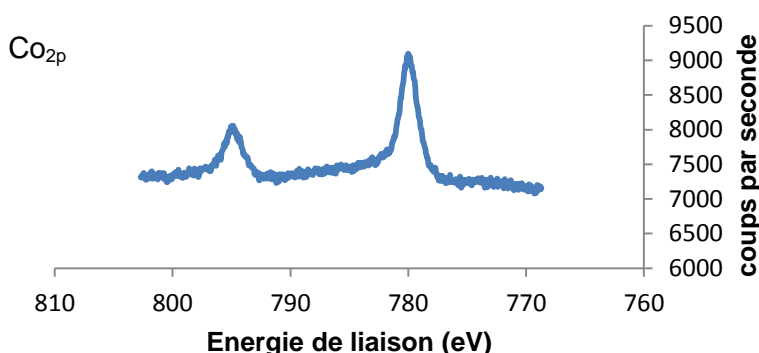


Figure 20. Spectre XPS de la région Co_{2p} de pyrèneCo/CNT

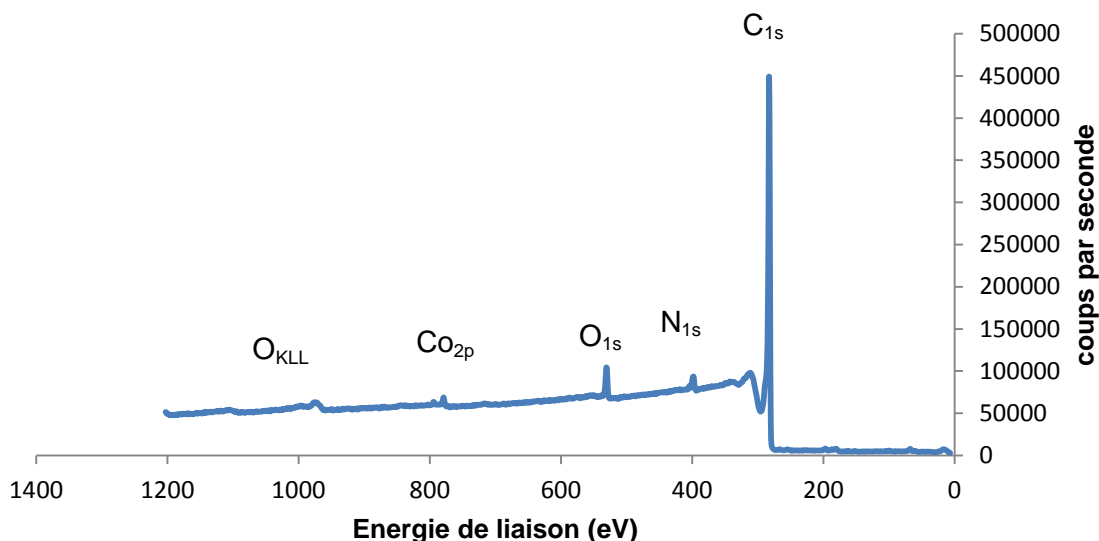


Figure 21. Spectre XPS des assemblages de pyrèneCo/CNT. KLL indique des transitions Auger

Pour effectuer la caractérisation électrochimique de l'assemblage, les nanotubes de carbone fonctionnalisés ont été mis en suspension dans le méthanol. Cette solution a ensuite

été déposée sur une électrode en carbone vitreux et séchée sous flux d'azote. Le voltampérogramme cyclique de cette électrode fonctionnalisée a été enregistré avec un montage classique à trois électrodes (électrode de référence : Ag/AgCl/KCl 3 M et électrode auxiliaire : fil de titane) dans une solution aqueuse de NaCl 0.1 M (Figure 22).

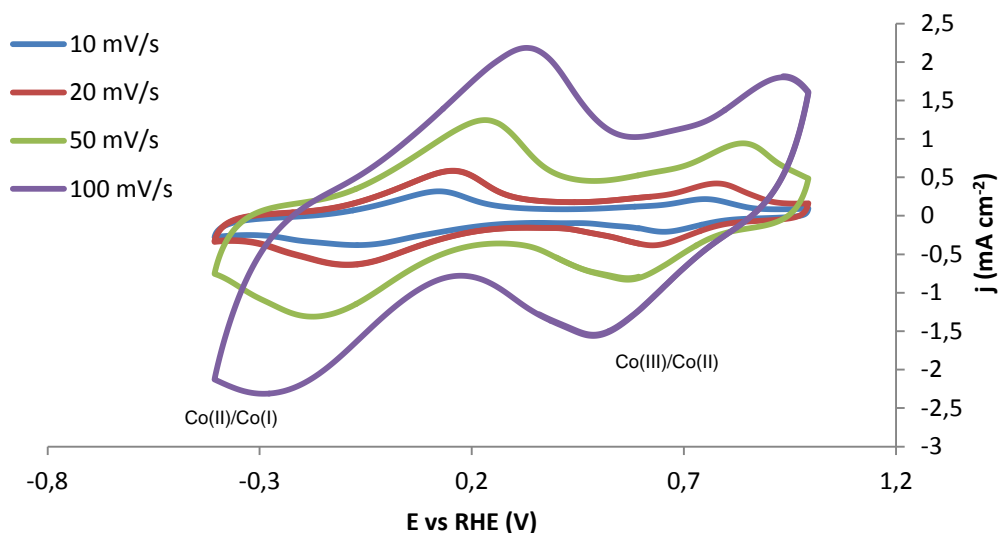


Figure 22. Voltampérogramme cyclique enregistré avec l'électrode en carbone vitreux fonctionnalisée avec pyrèneCo/CNT dans NaCl 0.1 M à différentes vitesses de balayage

Sur le voltampérogramme, nous pouvons observer un processus réversible à 0.03 V vs RHE qui est attribué au couple Co(II)/Co(I) du complexe et un autre à 0.71 V qui est attribué au couple Co(III)/Co(II). Ce second processus est associé à une élimination du ligand chloré du centre métallique. Il est réversible dans notre cas car la concentration en chlore de l'électrolyte est élevée. Une concentration surfacique en catalyseur de $2,81 (\pm 0.3) \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ a pu être estimée en intégrant la vague mono-électronique de réduction du Co(III) en Co(II). Les intensités des pics cathodiques et anodiques pour le couple Co(II)/Co(I) sont proportionnelles à la vitesse de balayage (Figure 23) ce qui confirme l'immobilisation du complexe de cobalt à la surface de l'électrode.^[59]

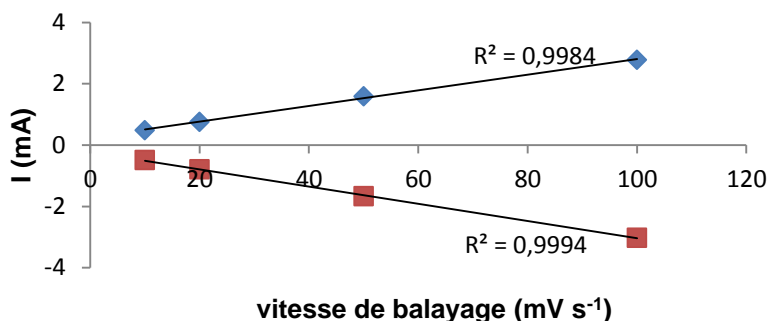


Figure 23. Evolution des intensités des pics cathodiques et anodiques avec la vitesse de balayage pour le couple Co(II)/Co(I)

La production d'hydrogène ne se faisant pas dans NaCl 0.1 M, nous avons changé l'électrolyte et utilisé un tampon acétate ayant un pH de 4.5. Un voltampérogramme cyclique a pu être enregistré dans cet électrolyte et la présence d'une vague catalytique démarrant vers -0.4 V vs RHE permet de confirmer la production d'hydrogène. Cette valeur de surpotentiel est comparable à celle qu'avait observée le groupe de Vincent Artero lorsque le complexe de cobalt était accroché de manière covalente à des nanotubes de carbone.^[59]

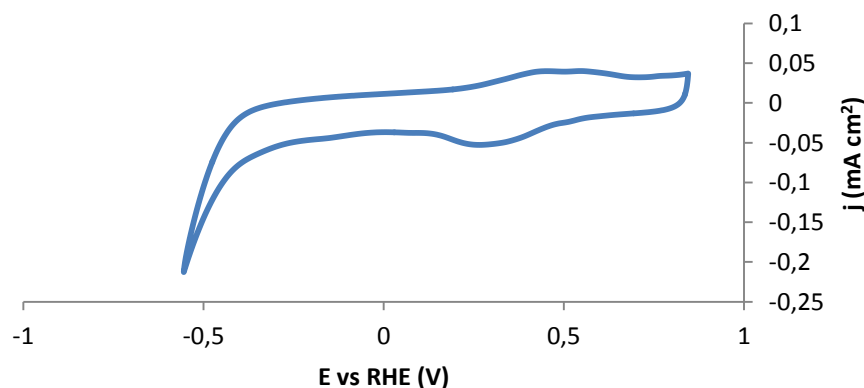


Figure 24. Voltampérogramme cyclique enregistré avec l'électrode en carbone vitreux fonctionnalisée avec pyrèneCo/CNT dans tampon acétate 0.1 M pH 4.5 à 20 mV s^{-1}

Pour évaluer les performances électrochimiques de l'assemblage pyrèneCo/CNT, nous avons ensuite réalisé une voltampérométrie à balayage linéaire (LSV pour *Linear Sweep Voltammetry*) avec l'électrode en carbone vitreux modifiée dans un tampon acétate (0.1 M, pH 4.5). Pendant l'expérience, de l'azote bullait de manière continue dans l'électrolyte et des aliquotes du gaz de sortie étaient analysés toutes les 2 minutes par chromatographie en phase gazeuse (CPG) (Figure 25).

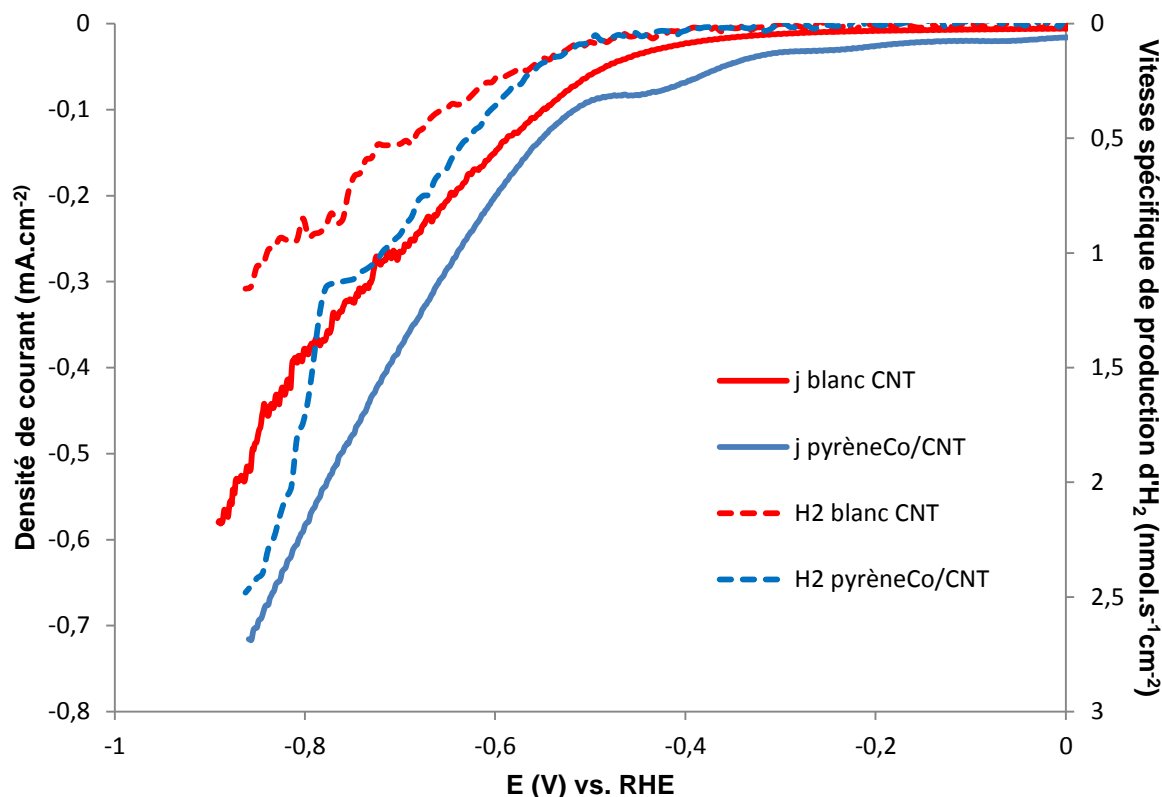


Figure 25. Voltampérométrie à balayage linéaire (ligne pleine) enregistrée avec une électrode en carbone vitreux modifiée avec pyrèneCo/CNT (ligne bleue) et une électrode modifiée avec CNT (ligne rouge) dans un tampon acétate (0.1 M, pH 4.5) à 0.05 mV s^{-1} avec mesure simultanée de la production d'hydrogène (ligne pointillée)

De l'hydrogène est détecté par CPG à partir de -0.45 V vs RHE, ce qui correspond à un surpotentiel de 450 mV (Figure 25, ligne pointillée bleue). Cependant, nous pouvons observer que pour l'assemblage pyrèneCo/CNT, une densité de courant non-nulle est obtenue pour un surpotentiel d'environ 100 mV. En comparaison, les nanotubes de carbone seuls ont des propriétés catalytiques plus faibles, surtout à des surpotentiels élevés (Figure 25, lignes rouges).

Des analyses XPS ont été réalisées sur un échantillon de nanotubes de carbone fonctionnalisés avec pyrèneCo/CNT après la voltampérométrie à balayage linéaire et aucune modification des signaux du cobalt n'a été observée, ce qui démontre la stabilité de l'assemblage au cours de la réaction de production d'hydrogène. Il est important de noter que nous avons dû changer de type de nanotubes de carbone pour pouvoir observer l'hydrogène produit en chromatographie gazeuse. En effet, les premiers nanotubes utilisés provenaient du fabricant n-Tec et ne présentaient que très peu de défauts de surface. Ils étaient donc trop hydrophobes et ne permettaient pas un mouillage suffisant avec la solution aqueuse dans la cellule électrochimique.

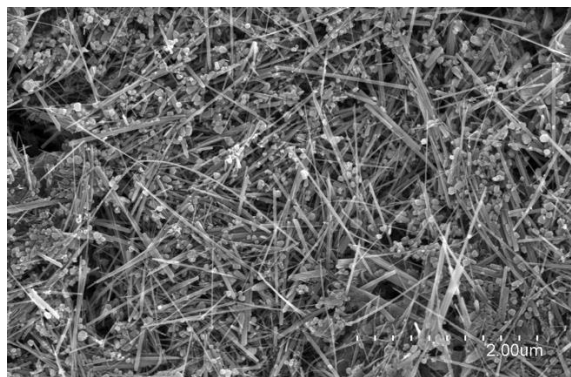


Figure 26. Image en microscopie électronique à balayage des nanotubes de carbone n-Tec ^[94]

Avec les tubes n-Tec, nous avons pu caractériser l'assemblage en électrochimie mais lorsque nous sommes passés à la production d'hydrogène avec la voltampérométrie à balayage linéaire, il n'a pas été possible de détecter la formation du gaz. Une explication possible serait que les nanotubes de carbone n-Tec ont un caractère très hydrophobe qui induit une mauvaise mouillabilité dans l'eau des tubes et à un emprisonnement de l'hydrogène produit que l'on ne peut donc pas observer en chromatographie en phase gazeuse. Par conséquent nous avons ensuite travaillé avec des nanotubes de carbone provenant du fournisseur Nanocyl. Ces tubes possèdent une meilleure mouillabilité et il a été possible à partir des assemblages « Nanocyl » de détecter de l'hydrogène par chromatographie en phase gazeuse.

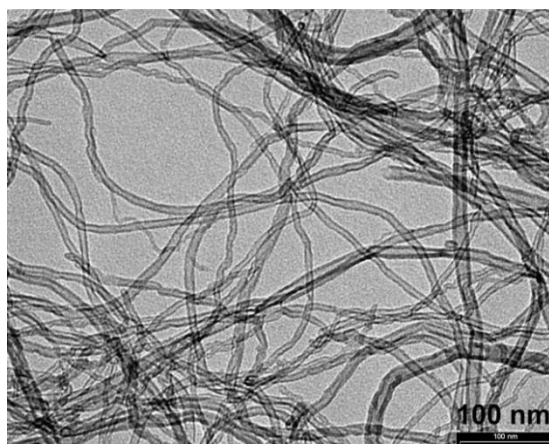


Figure 27. Image en microscopie électronique en transmission des nanotubes de carbone Nanocyl ^[95]

Lorsque nous avons réalisé la voltampérométrie à balayage linéaire dans le tampon acétate (0.1 M, pH 4.5) à 0.05 mV s^{-1} , nous avons détecté des courants non-nuls à partir d'un surpotentiel d'environ 100 mV alors que nous détectons de l'hydrogène seulement à partir d'un potentiel de 450 mV (Figure 25). Pour être certain qu'il n'y avait pas de problème de détection de l'hydrogène, nous avons réalisé des mesures avec une électrode tournante anneau-disque

(RRDE sigle pour *Rotating Ring-Disk Electrode*). L'utilisation de cette électrode permet de créer un flux laminaire de l'électrolyte sous l'électrode qui balaye l'hydrogène dès qu'il est produit (Figure 28).

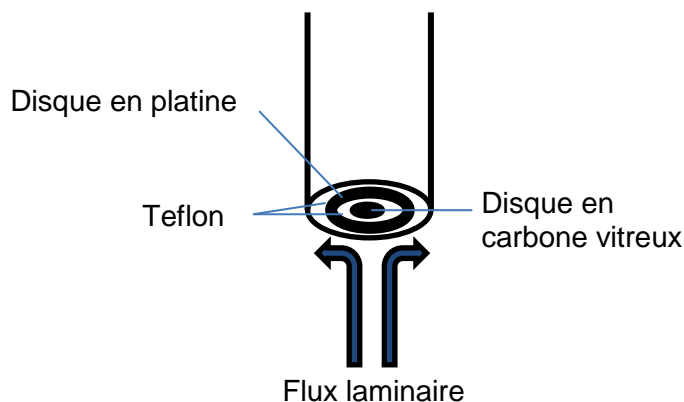


Figure 28. Electrode tournante anneau-disque

Ces mesures ont été réalisées avec l'aide du Dr Adina Morozan du Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux (UMR CEA/CNRS/ Univ. Grenoble Alpes). Sur la Figure 29, nous pouvons observer qu'au niveau du disque, les mêmes courbes que sur la Figure 25 sont présentes. En revanche, au niveau de l'anneau où se produit l'oxydation de l'hydrogène, nous détectons de l'hydrogène dès -0.65 V vs Ag/AgCl c'est-à-dire à un surpotentiel de 210 mV. Cela signifie que lors de la voltampérométrie à balayage linéaire, on ne détecte pas tout de suite l'hydrogène, car les bulles qui se forment au niveau de l'électrode restent bloquées un certain temps au niveau des nanotubes de carbone avant de s'en échapper.

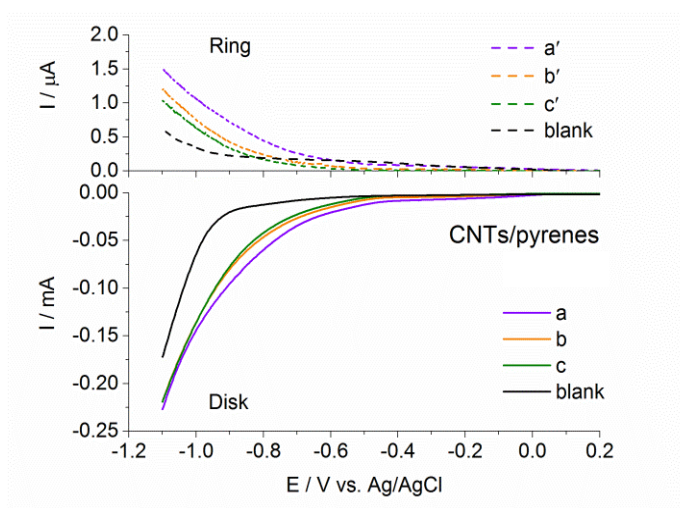


Figure 29. Expérience RRDE dans une solution de tampon acétate (0.1 M, pH 4.5) à 5 mV s^{-1} et $1500 \text{ tour min}^{-1}$ avec une électrode de référence Ag/AgCl et une électrode auxiliaire en titane. Le potentiel de l'anneau fixé à -0.2 V vs Ag/AgCl.

En conclusion, nous avons synthétisé et caractérisé un assemblage hybride composé d'un complexe diimine-dioxime de cobalt comportant une fonction pyrène avec des nanotubes de carbone multi-parois. Cet assemblage permet de catalyser la réduction des protons avec un surpotentiel de 210 mV dans une solution aqueuse. Cet assemblage semble stable puisqu'aucune modification du complexe de cobalt n'a été observée par XPS. Pour confirmer ces résultats, d'autres analyses électrochimiques sont nécessaires comme par exemple une électrolyse sur une longue période. Nous pouvons comparer les performances de cet assemblage avec celles du même complexe greffé à des nanotubes de carbone.^[59] Dans ce cas, le surpotentiel observé est de 350 mV dans les mêmes conditions et un surpotentiel de 590 mV est nécessaire pour atteindre une densité de courant de 1 mA cm^{-2} . Dans notre cas, le surpotentiel est similaire lors des expériences de voltampérométrie mais il est plus faible lorsqu'une technique de RRDE est employée.

3. Assemblage amphiphile (diimine-dioxime)-nanotubes de carbone

Dans cette partie, nous avons utilisé des techniques d'assemblage supramoléculaire d'amphiphiles autour de nanotubes de carbone développées au laboratoire dans le but d'accrocher des catalyseurs moléculaires à base de cobalt à des nanotubes de carbone. La fonctionnalisation des nanotubes de carbone par des surfactants permet d'obtenir une grande densité surfacique de groupement fonctionnels ou de complexes moléculaires pouvant servir à catalyser la réaction de production d'hydrogène. En outre, ces assemblages supramoléculaires sont stables en milieu aqueux et simples à réaliser.

3.1 Description de l'assemblage amphiphile-nanotubes de carbone

De nombreux travaux ont porté sur la dispersion des nanotubes de carbone en milieu aqueux ou organique.^{[96][97][98][99]} Au laboratoire, une méthode a été développée pour assembler, autour des nanotubes de carbone multi-parois, des amphiphiles et créer une dispersion stable de nanotubes de carbone en solution aqueuse.^[100] Pour réaliser cet assemblage, il faut avoir une concentration en amphiphiles supérieure à la concentration micellaire critique. Les micelles vont ensuite interagir avec les nanotubes de carbone, avec l'aide d'ultrasons, pour former des nano-anneaux à la surface des tubes (Figure 30).

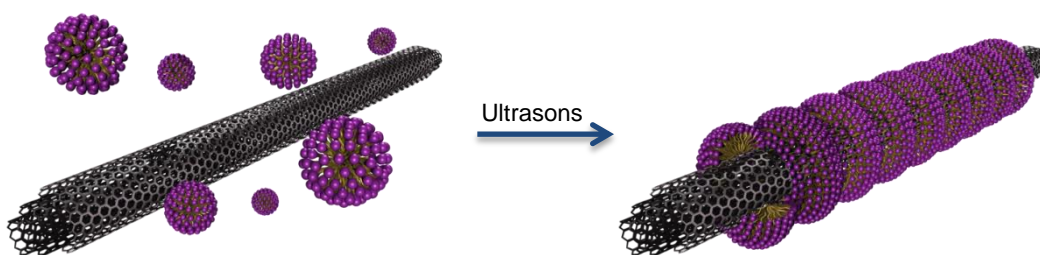


Figure 30. Micelles et nanotubes de carbone en solution

Pour stabiliser cet assemblage, il est possible d'utiliser des amphiphiles possédant une fonction polymérisable (Figure 31) comme, par exemple, un motif di-acétylénique (Schéma 9).^{[101][102][103]} Sous irradiation UV, ces motifs vont polymériser et ainsi apporter plus de stabilité à l'assemblage (Figure 32).

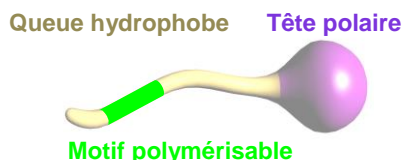


Figure 31. Amphiphile possédant un motif polymérisable

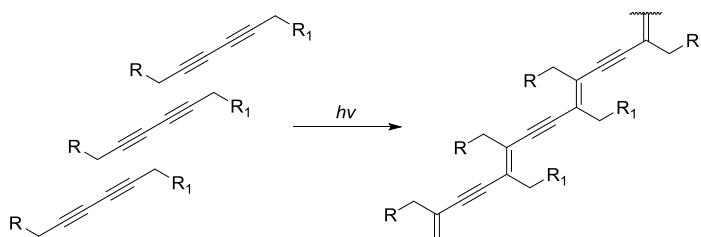


Schéma 9. Polymérisation des di-acétylènes

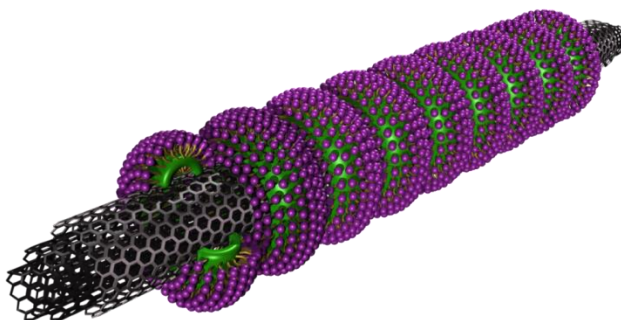


Figure 32. Assemblage supramoléculaire d'amphiphiles polymérisés autour de nanotubes de carbone multi-parois

Nous avons appliqué cette méthode à la fonctionnalisation des nanotubes de carbone avec un composé amphiphile constitué d'une tête polaire diimine-dioxime capable de former un complexe avec le cobalt.

3.2 Synthèse des amphiphiles (diimine-dioxime)

Pour réaliser la première génération d'amphiphiles, nous avons voulu que le ligand (diimine-dioxime) joue le rôle de la partie hydrophile du surfactant. Pour cela plusieurs synthèses ont été réalisées. La synthèse du premier amphiphile ayant une tête polaire qui puisse complexer le cobalt débute avec la réduction, à l'aide de LiAlH_4 , de l'acide 10,12-pentacosadiynoïque **25** en alcool **26** correspondant, qui est ensuite transformé en triflate **27** (Schéma 10). Le triflate a été choisi car c'est un excellent groupe partant.

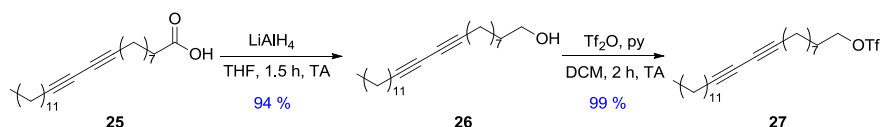


Schéma 10. Synthèse du trifluoromethanesulfonate de pentacos-10,12-diyn-1-yl **27**

Ce triflate subit ensuite une attaque nucléophile de l'alcool **19**, pour donner le composé **29** (Schéma 12). Si un autre groupe partant que le triflate (mésyle, brome) est utilisé, une réaction intramoléculaire du composé **19** est observée (Schéma 11). Cette réactivité prend le dessus lorsque l'activation du groupe partant n'est pas suffisante.

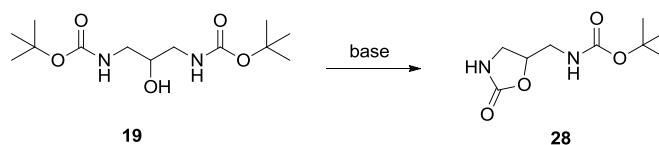


Schéma 11. Réarrangement intramoléculaire du composé **19** en conditions basiques

Le composé **29** est ensuite déprotégé et neutralisé pour donner la di-amine **30** sur laquelle il nous faut introduire le motif complexant du cobalt (Schéma 12).

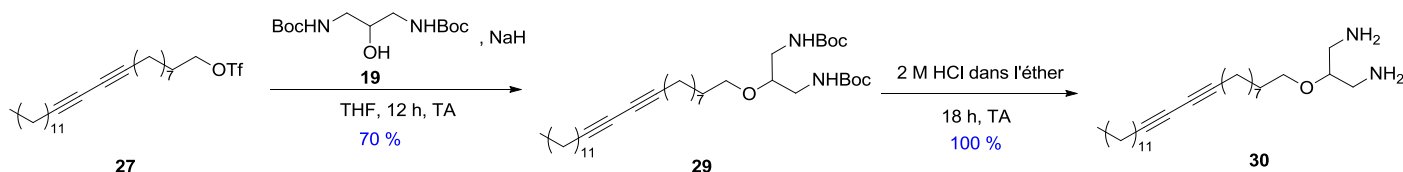


Schéma 12. Synthèse du 2-(pentacos-10,12-diyn-1-yloxy)propane-1,3-diamine **30**

De nombreux essais ont été effectués pour synthétiser le composé diimine-dioxime **31** à partir de la di-amine **30** et de la cétone **23**, incluant l'utilisation d'acide de Lewis ou de Brønsted (ZnCl_2 , TiCl_4 , $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, acide trifluoroacétique, acide *para*-toluènesulfonique) dans des conditions anhydres (Schéma 13).

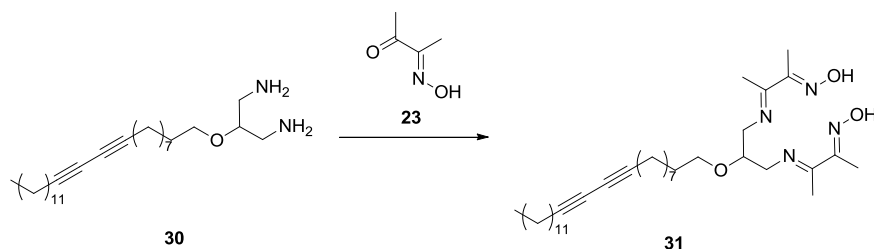


Schéma 13. Synthèse du composé diimine-dioxime **31**

Le meilleur résultat est obtenu dans le méthanol avec du tamis moléculaire. Cependant, la réaction n'est pas totale et on obtient un mélange du produit désiré, du produit de départ et du produit mono-fonctionnalisé qui n'a pas pu être séparé par chromatographie, en raison de l'instabilité des produits sur silice ou dans l'eau.

Par conséquent, une nouvelle voie de synthèse a été développée, utilisant, comme dans le cas de la synthèse du dérivé pyrénique, la méthode de chimie « click » sans cuivre développée par Bertozzi.^[91] Cette nouvelle voie de synthèse permet d'avoir le ligand diimine-dioxime d'un côté et de l'assembler avec la chaîne alkyle *via* une réaction de chimie « click ». La première étape est l'addition de l'alcool **26** sur le bicyclic bromé **11** pour donner le cyclooctène **32**. Après élimination du brome, on obtient la cyclooctyne **33** qui peut ensuite réagir selon une réaction de chimie « click » avec le ligand diimine-dioxime **24** pour donner l'amphiphile **34** (Schéma 14).

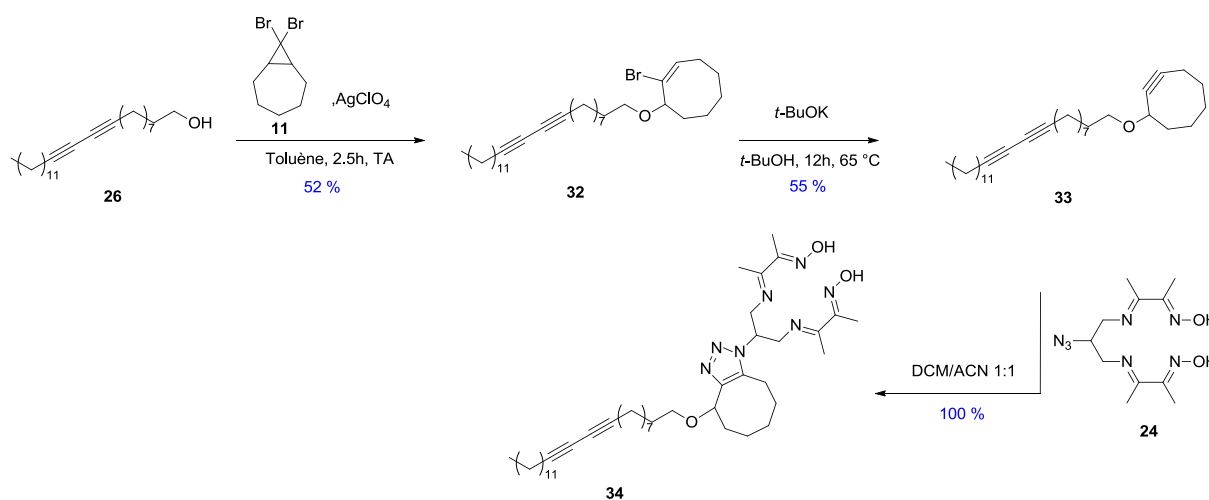


Schéma 14. Synthèse du composé **34**

Malheureusement, ce composé n'est pas stable en milieu aqueux et les tests qui ont été réalisés pour assembler cette molécule autour des nanotubes de carbone dans d'autres solvants que l'eau n'ont pas été concluants. Pour augmenter la stabilité du composé **34**, du cobalt a été ajouté pour former le complexe diimine-dioxime de cobalt. Cependant, cette addition de cobalt a pour conséquence de diminuer la polarité et donc le caractère amphiphile de la molécule. Ainsi, l'assemblage du composé comportant le complexe de cobalt autour des nanotubes de carbone n'a pas été possible. En effet, l'ajout de cette molécule à une solution de nanotubes de carbone n'a pas permis de les disperser et aucune bague n'a pu être détectée en microscopie.

Par la suite, pour éviter d'avoir le ligand diimine-dioxime directement sur l'amphiphile et éviter les problèmes de stabilité de ce ligand en milieu aqueux, nous avons utilisé un amphiphile comportant un groupement pyridine capable d'agir comme ligand axial des cobaloximes.^[104] Ainsi, l'assemblage supramoléculaire autour des nanotubes de carbone peut se faire avec une molécule amphiphile simple et l'ajout du complexe de cobalt se fait dans un second temps.

4. Assemblage pyridine-nanotubes de carbone

4.1 Synthèse de l'amphiphile pyridine

La synthèse de l'amphiphile pyridine **35** est aisée et se fait en une étape à partir de l'acide 10,12-pentacosadiynoïque **25** de la 4-aminopyridine avec un rendement de 84 % (Schéma 15).

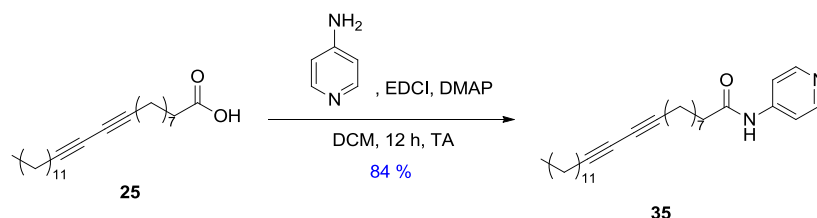


Schéma 15. Synthèse de l'amphiphile pyridine **35**

4.2 Assemblage sur nanotubes de carbone et caractérisation

L'assemblage supramoléculaire sur nanotubes de carbone de l'amphiphile pyridine **35** se fait dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0.1 M avec l'aide d'une sonde à ultrasons. L'utilisation d'acide chlorhydrique permet la protonation de la fonction pyridine et ainsi d'augmenter le caractère hydrophile de cette dernière. Puis les nanotubes de carbone fonctionnalisés sont lavés plusieurs fois avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0.1 M pour enlever les molécules d'amphiphiles qui ne sont pas en interaction avec les nanotubes. Ensuite, l'assemblage supramoléculaire est irradié sous UV pendant 8 h pour polymériser les fonctions di-acétyléniques, ce qui permet d'obtenir une stabilité accrue de l'assemblage. Enfin, les fonctions pyridines sont neutralisées avec de la soude 0.1 M, puis l'assemblage est lavé à l'eau, et les nanotubes de carbone mis en solution avec la cobaloxime **36** dans l'acétonitrile pendant une nuit. Les groupements pyridines organisés en anneau autour des nanotubes de carbone peuvent substituer un des deux atomes de chlore et ainsi permettre d'accrocher le complexe de cobalt à l'assemblage.

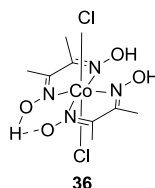


Figure 33. Cobaloxime **36**

Ainsi, nous formons simplement un assemblage supramoléculaire pyridineCo/CNT avec une cobaloxime attachée sur des nanotubes de carbone (Figure 34).

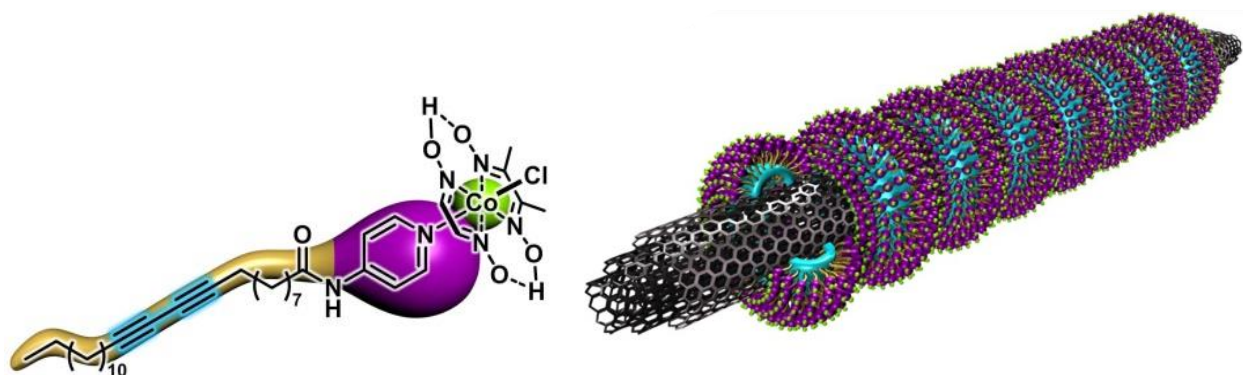


Figure 34. Assemblage supramoléculaire à base de l'amphiphile pyridine **35** et de la cobaloxime **36**

Des images en microscopie électronique à transmission permettent de voir les bagues à la surface des nanotubes de carbone correspondant à l'assemblage des molécules d'amphiphiles (Figure 35).

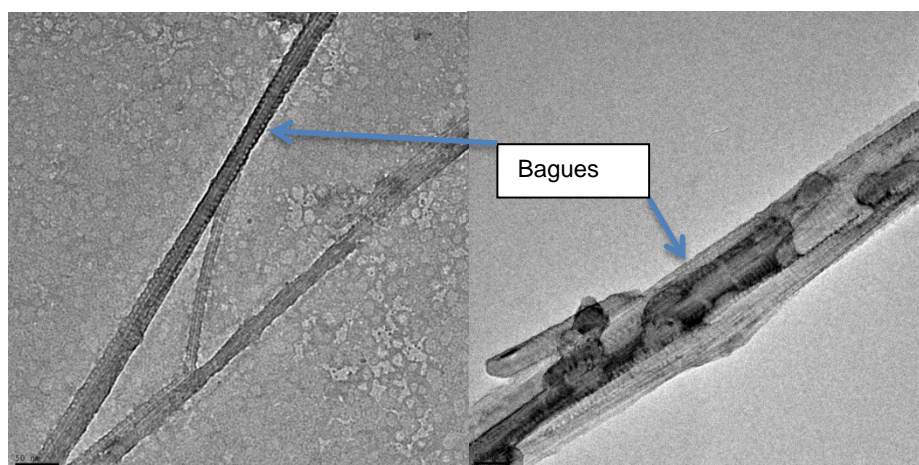


Figure 35. Images de microscopie électronique à transmission de l'assemblage supramoléculaire pyridineCo/CNT

Cet assemblage pyridineCo/CNT a été analysé par XPS, ce qui a permis de confirmer la présence du complexe de cobalt à la surface des nanotubes de carbone. Dans la région du cobalt, nous pouvons observer deux pics distincts aux énergies de 781.9 eV et 797.0 eV qui correspondent aux électrons des niveaux $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ du cobalt avec un ratio 2:1 (Figure 36). La différence de 15.1 eV entre les deux pics et l'absence de pics satellites permettent de confirmer la présence d'ions Co(III) dans l'échantillon.^[59] En faisant le ratio des aires des pics correspondant aux atomes d'oxygène, de carbone, d'azote et de cobalt, nous pouvons estimer les proportions atomiques suivantes : C/Co = 318.8 ; N/Co = 8.7 ; O/Co = 12.3. Le rapport N/Co

est un peu éloigné du rapport théorique ($N/Co_{th} = 6$), ce qui peut vouloir dire que tous les sites pyridine ne sont pas complexés avec le cobalt et nous avons environ un atome de cobalt pour 319 atomes de carbone.

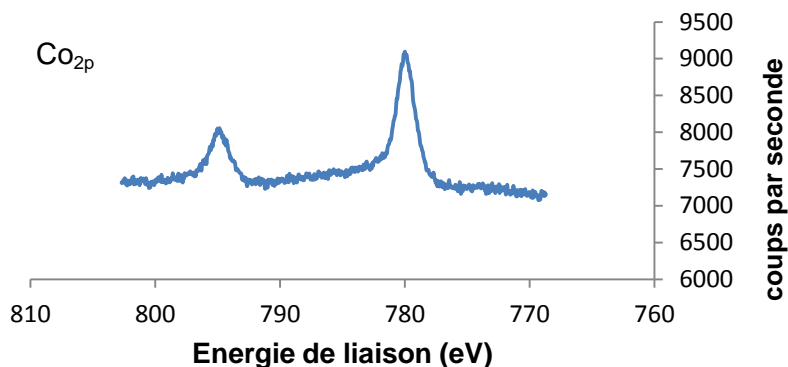


Figure 36. Spectre XPS de la région Co_{2p} de pyridineCo/CNT

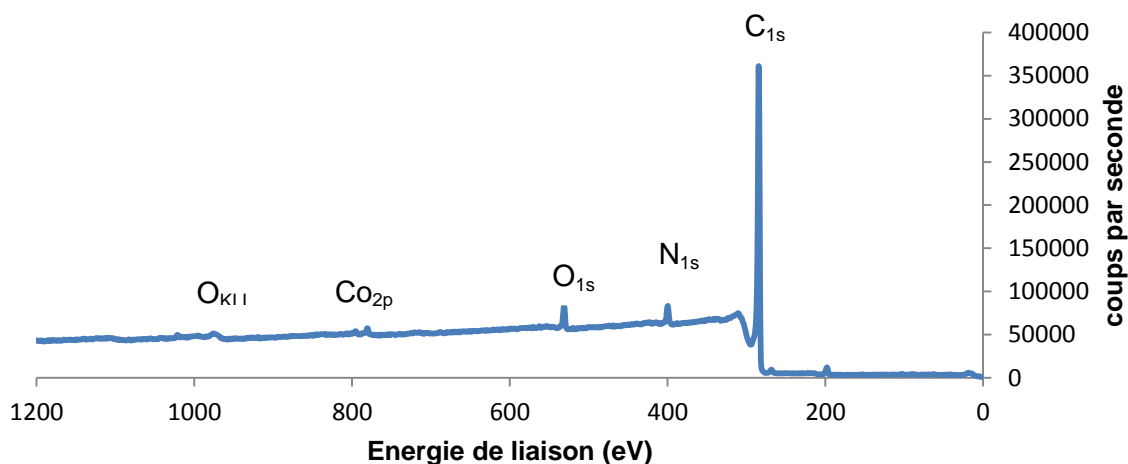


Figure 37. Spectre XPS des de pyridineCo/CNT. KLL indique des transitions Auger

4.3 Propriétés électrochimiques et performances catalytiques

Pour effectuer la caractérisation électrochimique de l'assemblage, les nanotubes de carbone fonctionnalisés avec l'amphiphile pyridine et la cobaloxime ont été mis en suspension dans le méthanol, cette solution a ensuite été déposée sur une électrode en carbone vitreux et séchée sous flux d'azote. Le voltampérogramme cyclique de cette électrode fonctionnalisée a été enregistré avec un montage classique à trois électrodes (électrode de référence : Ag/AgCl/KCl 3 M et électrode auxiliaire : fil de titane) dans une solution aqueuse de NaCl 0.1 M (Figure 38).

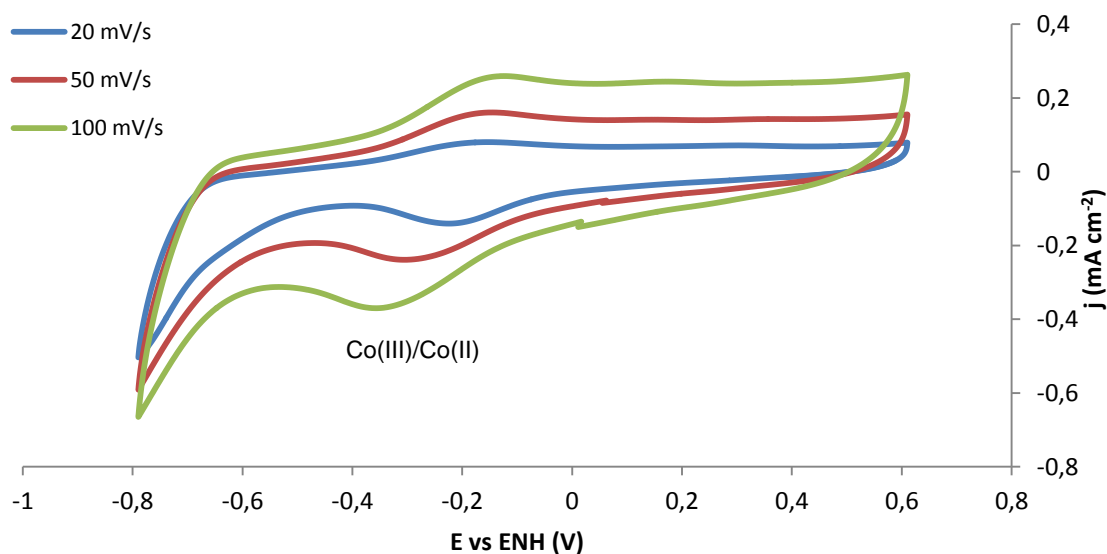


Figure 38. Voltampérogramme cyclique enregistré avec l'électrode en carbone vitreux fonctionnalisée avec pyridineCo/CNT dans NaCl 0.1 M à différentes vitesses de balayage

Sur le voltampérogramme, nous pouvons observer un processus réversible à -0.250 V vs ENH qui est attribué au couple Co(III)/Co(II) du complexe. La vague de réduction du Co(II) est confondue avec la vague catalytique à un potentiel d'environ -0.7 V vs ENH. Une concentration surfacique en catalyseur de $2,96 (\pm 0.1) \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ a pu être estimée en intégrant la vague mono-électronique de réduction du Co(III) en Co(II). Lorsque l'on effectue plusieurs cycles de voltampérométrie, les courants des pics cathodiques et anodiques diminuent, ce qui peut indiquer que la cobaloxime se détache du nanotube de carbone pendant l'expérience (Figure 39).

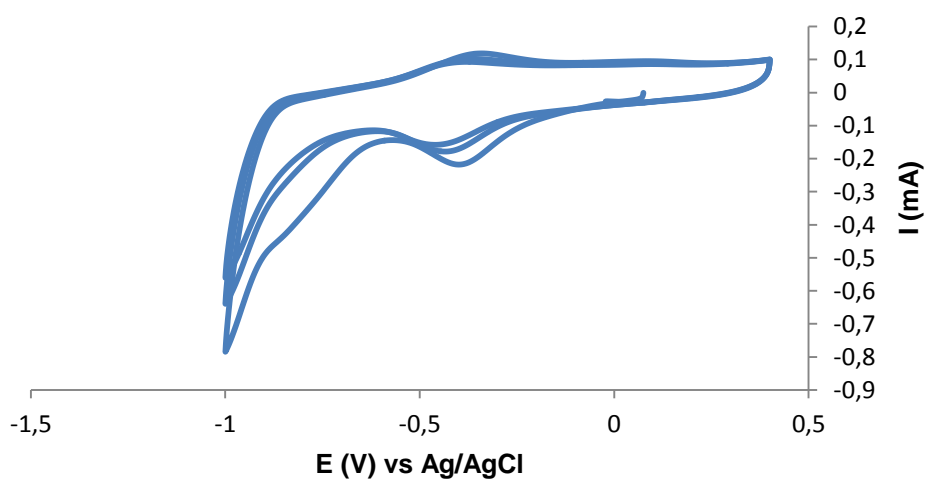


Figure 39. Voltampérogramme cyclique enregistré avec l'électrode en carbone vitreux fonctionnalisée avec pyridineCo/CNT dans NaCl 0.1 M à 20 mV s^{-1}

Pour évaluer les performances électrochimiques de l'assemblage, nous avons réalisé une électrolyse à -1.0 V vs Ag/AgCl avec l'électrode en carbone vitreux fonctionnalisée avec pyridineCo/CNT dans NaCl 0.1 M. Pendant l'expérience, de l'azote bullait de manière continue dans l'électrolyte et des aliquotes du gaz de sortie étaient analysées toutes les 2 minutes par chromatographie en phase gazeuse (Figure 40).

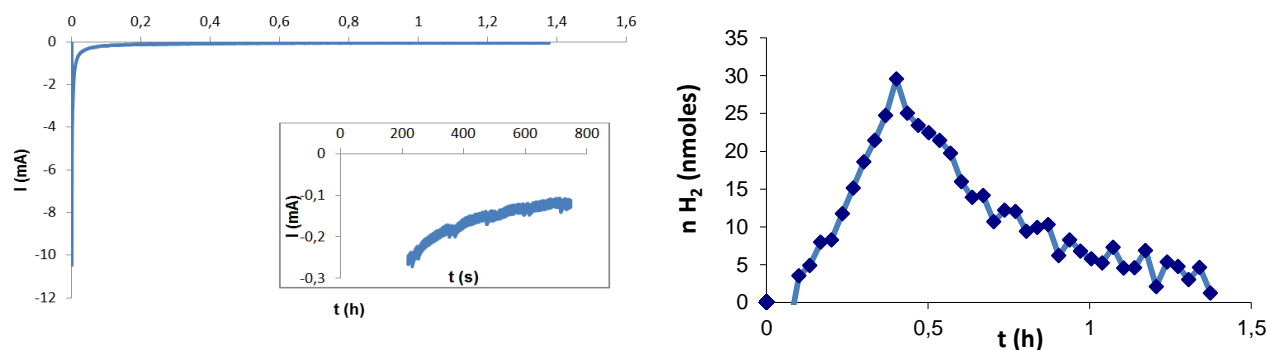


Figure 40. Gauche : Electrolyse à -1.0 V vs Ag/AgCl avec l'électrode en carbone vitreux fonctionnalisée avec pyridineCo/CNT dans NaCl 0.1 M. Droite : Production d'hydrogène lors de l'électrolyse de pyridineCo/CNT

Nous pouvons remarquer que l'intensité du courant diminue très rapidement au cours du temps pour arriver à une valeur proche de zéro en fin d'expérience et que la production d'hydrogène s'arrête au bout d'environ 30 min. Cela laisse penser que la cobaloxime **36** n'est pas immobilisée de manière permanente à la surface du tube et qu'au cours de l'électrocatalyse, elle peut se détacher et se retrouver en solution. En effet nous avons vu dans la partie bibliographique que lors du cycle catalytique et en particulier lorsque le complexe de cobalt est réduit, la liaison Co-pyridine est labile.^[47] Vu les quantités très faibles introduites au départ, il y a très peu de chance qu'une cobaloxime libre en solution vienne se fixer à nouveau sur le ligand pyridine par la suite. C'est pour cela qu'on observe une production d'hydrogène qui s'arrête vraisemblablement lorsque toutes les cobaloximes se sont détachées de leurs points d'ancrage aux nanotubes de carbone. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une électrolyse en présence d'une très faible concentration de cobaloxime **36** ($[\mathbf{36}] = 0.1\text{ mM}$) en solution (Figure 41). Lorsqu'on réalise une électrolyse en présence de la cobaloxime **36** en solution, nous remarquons effectivement que l'intensité du courant reste constante au cours du temps et qu'il en est de même pour la production d'hydrogène. Au vu de ces résultats, nous ne comprenons pas comment le groupe de Sun a pu obtenir des photocourants stables en utilisant une pyridine comme ligand axial de cobaloxime lors de ses expériences de photoproduction d'hydrogène.^{[105][106]} En effet dans ces travaux, une cobaloxime est liée à une surface de NiO *via* un lien pyridine, ce qui est similaire à notre méthodologie pour accrocher la cobaloxime **36** aux

nanotubes de carbone, et lors des expériences de production d'hydrogène, un courant stable est observé.

Pour vérifier que le fait d'avoir des points d'ancrage à l'électrode permet d'améliorer les performances catalytiques du système, nous avons réalisé deux expériences contrôles avec des électrodes en carbone vitreux où, sur l'une, sont déposés des nanotubes de carbone multi-parois seuls et sur l'autre un assemblage supramoléculaire de dodécylsulfate de sodium autour de nanotubes de carbone (Figure 41). Dans les 2 cas, la quantité de nanotubes de carbone déposée sur l'électrode est la même (2.1 mg) que dans l'expérience menée avec pyridineCo/CNT.

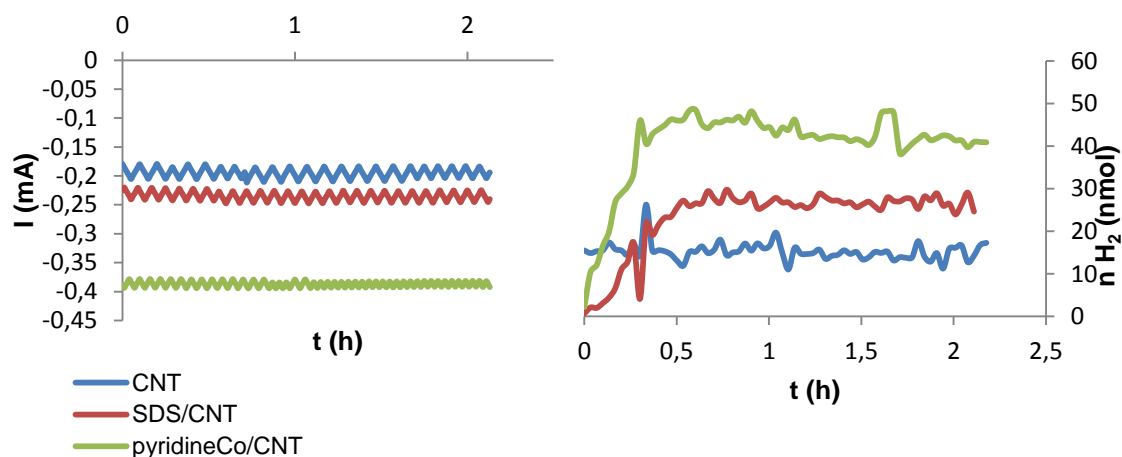


Figure 41. Gauche : Electrolyse à -1.0 V vs Ag/AgCl avec l'électrode en carbone vitreux fonctionnalisée avec des nanotubes de carbone (ligne bleue), SDS/CNT (ligne rouge) ou pyridineCo/CNT (ligne verte) dans NaCl 0.1 M et avec $[36] = 0.1$ mM. Droite : Production d'hydrogène lors de l'électrolyse

Nous avons pu observer que la production d'hydrogène était plus importante lorsque l'on utilisait les nanotubes de carbone fonctionnalisés avec l'assemblage supramoléculaire pyridineCo/CNT. Ainsi, des courants de -0.4 mA ont pu être atteints avec l'assemblage pyridineCo/CNT alors que des courants de seulement -0.2 et -0.22 mA ont été atteints avec les nanotubes de carbone seuls et l'assemblage SDS/CNT respectivement. Ce résultat confirme que la présence de groupement pyridine à la surface des nanotubes facilite l'approche du catalyseur vers l'électrode et facilite ainsi la réaction de réduction des protons. Le fait que la production d'hydrogène soit plus grande dans le cas de l'assemblage SDS/CNT que dans le cas des nanotubes de carbone seuls vient sans doute de la meilleure mouillabilité des nanotubes de carbone quand ces derniers sont décorés avec des molécules amphiphiles.

Après la chronoampérométrie, nous avons réalisé un spectre XPS pour vérifier que le complexe moléculaire était toujours présent à la fin de l'expérience (Figure 42). Cette analyse révèle que la composition surfacique est la même qu'avant la chronoampérométrie. Dans la région du cobalt, l'absence de pics à des énergies inférieures à 780.9 eV exclut la formation de nanoparticules métalliques à la surface des nanotubes de carbone, sauf si ces dernières se sont oxydées.

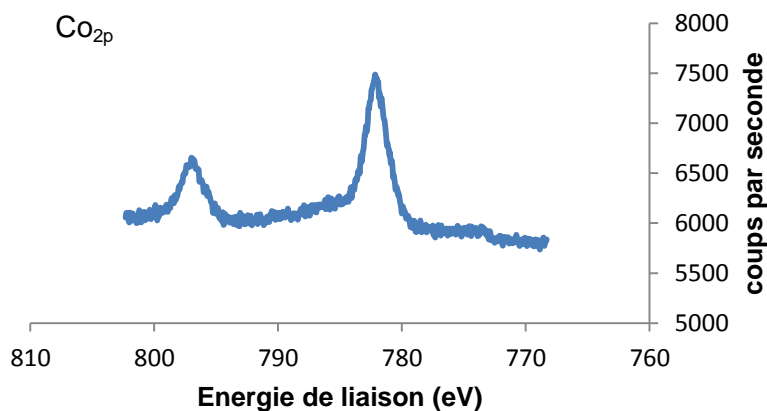


Figure 42. Spectre XPS de la région Co_{2p} de pyridineCo/CNT après la chronoampérométrie à -1.0 V dans NaCl 0.1 M et avec $[\mathbf{34}] = 0.1$ mM

En conclusion, bien que nous n'ayons pas réussi à immobiliser irréversiblement le complexe de cobalt à la surface des nanotubes de carbone avec une approche d'assemblage supramoléculaire de molécules amphiphiles à la surface de nanotubes de carbone, nous avons pu augmenter les performances, en terme de production d'hydrogène, d'une cobaloxime en solution aqueuse grâce à l'utilisation d'une électrode fonctionnalisée avec des nanotubes de carbone décorés d'amphiphiles portant des sites d'ancrage du complexe. En effet, comme la réaction de réduction des protons se fait proche de l'électrode, la présence de groupements pyridine sur celle-ci permet une approche plus facile des complexes et ainsi une catalyse plus efficace.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons décrit l'état de l'art concernant la production d'hydrogène par les cobaloximes et leurs dérivés puis par des électrocatalyseurs supportés sur nanotubes de carbone. Ensuite, nous avons vu les résultats obtenus concernant l'accroche sur des nanotubes de carbone de complexes de cobalt *via* une approche π -stacking avec des dérivés pyréniques puis une approche supramoléculaire avec des assemblages en nano-anneaux d'amphiphiles autour des nanotubes de carbone. Ces différents objets ont pu être caractérisés et leurs performances électrochimiques évaluées. L'assemblage pyrèneCo/CNT permet de catalyser la production d'hydrogène avec un surpotentiel de 210 mV. L'assemblage pyridineCo/CNT ne permet pas d'immobiliser de manière permanente le complexe de cobalt à la surface des nanotubes de carbone mais permet tout de même d'améliorer les performances catalytiques d'une cobaloxime en solution en facilitant son interaction avec l'électrode. Les propriétés catalytiques de ces deux nanocatalyseurs sont comparables à ce qui est déjà décrit dans la littérature dans les mêmes conditions, et l'utilisation de la technique RRDE permet de mettre en évidence les bonnes performances de l'assemblage pyrèneCo/CNT.

B. Catalyse pour la synthèse organique

Introduction

La catalyse hétérogène est un type de catalyse où les réactifs et le catalyseur d'une réaction donnée ne se trouvent pas dans la même phase. Les avantages de ce type de catalyse sont la facilité à isoler les produits de la réaction, la stabilité des catalyseurs employés et la possibilité de recycler le catalyseur à la fin de la réaction. Le support utilisé pour accrocher le catalyseur hétérogène est important car il permet d'augmenter la surface active et la résistance mécanique.

Les nanotubes de carbone présentent différentes caractéristiques qui en font de bons candidats en tant que support pour la catalyse hétérogène : i) Ils sont très stables, aussi bien d'un point de vue chimique, thermique que mécanique ; ii) De par leur inertie chimique, les nanotubes n'interfèrent pas avec la réaction à catalyser ; iii) Leur très grande surface spécifique permet une exposition maximale du catalyseur métallique au milieu réactionnel ; iv) La surface des nanotubes peut être fonctionnalisée à façon pour leur conférer les propriétés (notamment d'affinité envers le métal catalytique) requises pour leur utilisation ; v) Les propriétés électroniques des nanotubes de carbone peuvent permettre, au cours du processus catalytique, de stabiliser les états d'oxydation supérieurs transitoires des métaux qu'ils portent ; vi) Le catalyseur supporté peut facilement être recyclé à la fin de la réaction.^[107]

1. Bibliographie

Dans cette partie bibliographique, nous nous intéresserons aux différentes méthodes qui existent pour synthétiser des assemblages de nanoparticules métalliques sur des nanotubes de carbone et ensuite nous verrons les applications de ces assemblages en catalyse hétérogène.

1.1 Nanotubes de carbone : un support pour la catalyse hétérogène

1.1.1 *Synthèse des nanohybrides de métaux nobles NP/CNT*

La première fonctionnalisation de nanotubes de carbone avec des nanoparticules métalliques a été décrite en 1994.^[108] Dans ce cas des nanoparticules de ruthénium, ayant un diamètre compris entre 3 et 7 nm, sont supportées sur des nanotubes de carbone. Cet assemblage a été utilisé pour l'hydrogénation du cinnamaldéhyde. Depuis un grand nombre de méthodes ont été développées pour décorer les nanotubes de carbone avec des nanoparticules offrant un contrôle de la taille et de la distribution des nanoparticules à la surface des nanotubes. Dans cette partie nous allons décrire ces différentes méthodes qui ont été classées en quatre catégories : dépôt électrochimique, dépôt non-électrochimique, fonctionnalisation des nanotubes de carbone et méthodes physiques.

Dépôt électrochimique

L'électrochimie est une technique intéressante pour déposer des nanoparticules métalliques car elle permet un contrôle efficace de la nucléation et de la croissance des nanoparticules en modifiant le potentiel appliqué, le temps de déposition ou encore la concentration en sels métalliques.^[109] La plupart des méthodes consistent à déposer des métaux nobles ou des alliages, comme Pt, PtNi, AuPt, Au ou Ag, en réduisant les sels métalliques correspondant, par exemple $K_2[PtCl_4]$,^{[110][111][112]} $H[AuCl_4]$,^{[113][114]} ou de l'acétate d'argent^[115], avec des électrons. Ces assemblages sont ensuite utilisés pour faire de la catalyse hétérogène, des piles à combustibles ou des biosenseurs. Les nanotubes de carbone interagissent avec les nanoparticules *via* des interactions de van der Waals qui sont suffisantes pour avoir une bonne adhésion.^[116] Le dépôt électrochimique permet d'avoir des nanoparticules de haute pureté et formées rapidement. Cependant, les nanoparticules supportées sur nanotubes de carbone obtenues par électrodéposition sont souvent grosses (entre une dizaine et une centaine de nanomètres) alors qu'il est préférable d'avoir des petites nanoparticules qui ont une meilleure

activité catalytique. Ainsi le groupe de He a obtenu des nanoparticules bimétallique de PtRu ayant un diamètre compris entre 60 et 80 nm en réduisant des sels de chlorure de ruthénium et d'acide chloroplatinique dans de l'acide sulfurique 0.5 M à un potentiel de -0.25 V vs ECS.^[117] Ensuite plusieurs groupes ont montré la dépendance qui existait entre la concentration en sels métalliques, le potentiel, le temps de déposition et la taille, la densité et la distribution des nanoparticules à la surface de nanotubes de carbone.^{[118][119]} Pour obtenir des nanoparticules plus petites, le groupe de Tsai a utilisé une technique d'électrodéposition dans l'éthylène glycol contenant de l'acide sulfurique. Des nanoparticules de Pt et de PtRu ont été obtenues avec des petites tailles (4.5–9.5 nm pour le Pt et 4.8–5.2 nm pour PtRu) et une dispersion uniforme à la surface des nanotubes de carbone. L'éthylène glycol sert non seulement à faciliter la déchloration des sels de Pt et de Ru mais aussi à stabiliser les nanoparticules formées et ainsi éviter leur agglomération pendant le dépôt électrochimique.^{[120][121]} Chen *et al.* ont réussi à déposer des nanoparticules de Pt sur des nanotubes de carbone avec une bonne dispersion et des petites tailles de particules (2–3 nm) par une méthode d'électrodéposition pulsée dans un électrolyte visqueux.^[122] L'utilisation de glycérol permet, en effet, de contrôler la diffusion des sels métalliques dans l'électrolyte et ainsi de contrôler la taille des nanoparticules. Enfin, on peut citer les travaux de Xiao qui utilisent les ultrasons et l'électrodéposition pour préparer des nanoparticules AuPt à la surface d'un composite nanotubes de carbone-liquide ionique.^[114]

Dépôt non-électrochimique

Le dépôt non-électrochimique repose sur la réduction de sels métalliques sans l'utilisation de l'électrochimie. Cette réduction peut se faire directement par les nanotubes de carbone ou alors avec l'aide d'une autre espèce chimique dont le potentiel redox est plus bas que celui de l'espèce à réduire. Un travail représentatif de cette méthode a été réalisé par l'équipe de Dai.^[123] Dans cette publication, des nanotubes de carbone réduisent directement des sels métalliques d'or et de platine pour former un assemblage nanohybride sur les nanotubes de carbone. La limitation de cette méthode est que seuls les métaux ayant un potentiel redox plus élevé que les nanotubes de carbone peuvent être réduits en nanoparticules. Ainsi, avec cette méthode, il est impossible de réduire Cu^{2+} ou Ag^+ par exemple. Pour surmonter cette limite, Qu et Dai ont développé un procédé nommé *substrate-enhanced electroless deposition* (SEED).^[124] Dans ce cas, les nanotubes sont déposés sur un support (cuivre ou zinc) qui a un potentiel redox plus faible que les sels métalliques à réduire (Au, Pt, Pd, Cu, Ag). Ainsi, les nanotubes de carbone ne sont pas l'espèce réductrice, ils servent seulement de support et de cathode pour la

réduction des sels métalliques alors que le support joue le rôle d'anode qui se dissout dans la solution (Figure 43).

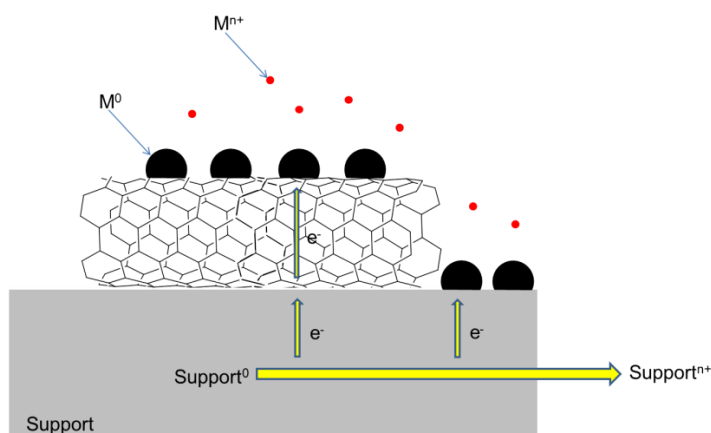


Figure 43. Procédé SEED

Le groupe de Lorençon a décrit une méthode de synthèse de nanohybride NP/CNT qui utilise des nanotubes de carbone préalablement réduits.^[125] Ce procédé comprend deux étapes, la première est la réduction de nanotubes de carbone par du sodium métallique dans le naphthalène qui conduit à des nanotubes de carbone chargés négativement. La seconde est l'ajout de cations métalliques à la solution qui vont être réduits au contact des nanotubes de carbone pour former des nanoparticules métalliques (Schéma 16). Cette méthode ne requiert pas l'utilisation de sels métalliques ayant un potentiel redox supérieur à celui des nanotubes de carbone.

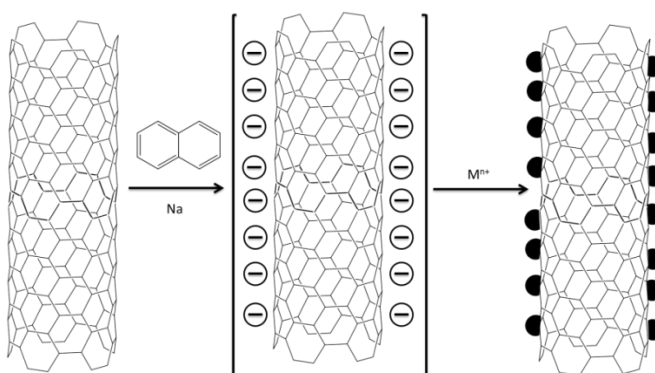


Schéma 16. Synthèse de nanohybrides NP/CNT

Dispersion de nanoparticules sur des nanotubes de carbone fonctionnalisés

Un des problèmes liés à l'utilisation de nanotubes de carbone sans modification de surface est la faible concentration surfacique en sites d'accroche pour les sels ou les nanoparticules métalliques, ce qui conduit souvent à des faibles dispersions ou des grosses nanoparticules.^{[126][127]} Ainsi, pour obtenir des nanoparticules uniformément et densément réparties à la surface des nanotubes de carbone, ces derniers doivent être fonctionnalisés, par des méthodes covalentes ou non covalentes. Les approches non covalentes sont simples de mise en œuvre et résultent de l'adsorption en surface de polymères, de lipides ou de composées polyaromatiques *via* des interactions hydrophobes, de van der Waals ou π -stacking (Figure 44a et Figure 44b). La fonctionnalisation covalente peut se faire quant à elle par le biais des fonctions acide carboxylique générées à la surface des nanotubes de carbone suite à un traitement oxydant. Ces groupements carboxyles servent de point d'accroche à des molécules d'intérêt *via* des réactions de couplage (Figure 44c). La fonctionnalisation covalente peut également se faire par la génération d'espèces hautement réactives dans le milieu (radicaux, carbènes, nitrènes ou ylures) qui viennent s'additionner à la surface du nanotube et introduire des sites fonctionnels (Figure 44d et Figure 44e).^[128]

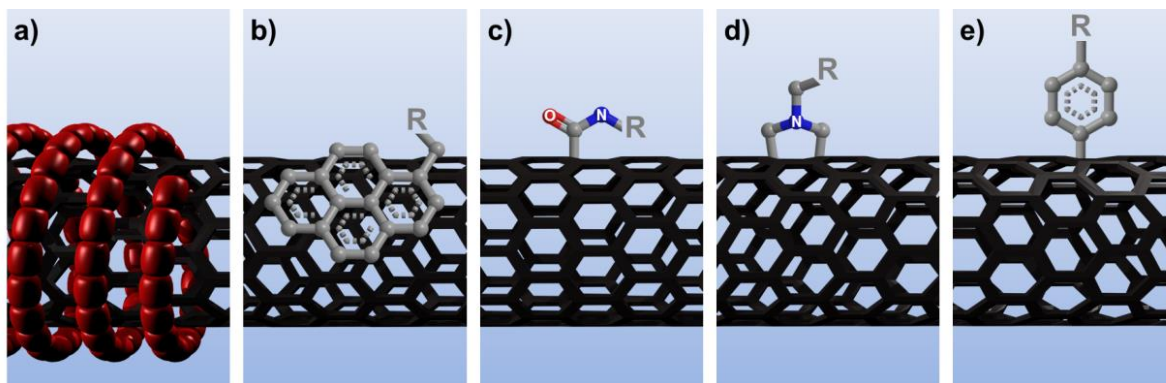


Figure 44. Différentes approches pour la fonctionnalisation des nanotubes : a) adsorption d'un polymère ; b) interaction par π -stacking d'un dérivé du pyrène ; c) couplage peptidique sur un groupement carboxylique de surface ; d) cycloaddition de Prato ; e) addition d'un aryle diazonium.

Les groupements carbonylés et carboxylés introduits à la surface des nanotubes de carbone (par action d'acide nitrique ou d'un mélange acide nitrique/acide sulfurique par exemple) peuvent servir de sites de nucléation pour des nanoparticules métalliques (Pt, Pd, Au,

Ag...)^{[129][130]} Cependant, avec cette technique il est difficile d'obtenir des petites nanoparticules avec une grande dispersion. Pour surpasser ce problème, il est possible de dérivatiser les groupements carboxylés avec des groupements capables de contrôler la taille et la dispersion des nanoparticules. Ainsi, le groupe de Niu^[131] a réalisé une réaction d'amidation des acides carboxyliques des nanotubes de carbone oxydés par des amines se terminant par un liquide ionique. Les sels d'or $[\text{AuCl}_4^-]$ viennent s'adsorber à la surface du liquide ionique par interaction électrostatique, puis sont réduits *in situ* pour donner des nanoparticules d'or de 3.3 nm (Schéma 17).

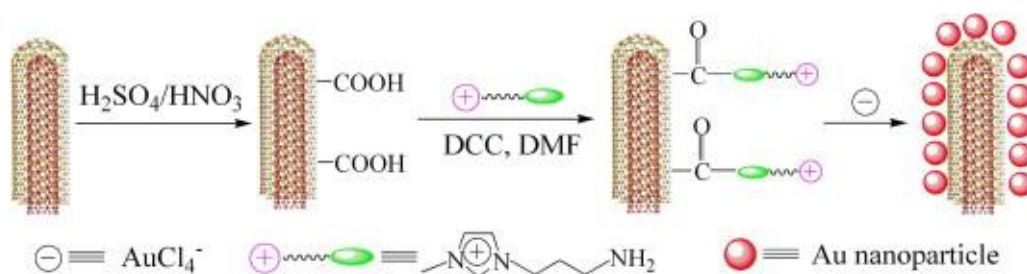


Schéma 17. Synthèse du nanohybride nanotubes de carbone/liquide ionique/nanoparticules d'or^[131]

D'autres groupes ont également décrit l'utilisation de nanotubes de carbone fonctionnalisés avec des liquides ioniques comme support de nanoparticules.^{[132][133]}

Des nanotubes de carbone ont aussi été fonctionnalisés avec des dendrimères se terminant par un groupement amine, et ont servi de support pour différentes nanoparticules métalliques (Au, Ag, Cu et Pt). Dans ce cas, deux types d'interactions existent entre les nanoparticules et les dendrimères, les nanoparticules peuvent être encapsulées à l'intérieur des dendrimères ou coordonnées à l'extérieur des dendrimères. La taille des nanoparticules peut être contrôlée en variant le ratio de sels métalliques par rapport aux dendrimères.^[134] Dans le même esprit, en modifiant les acides carboxyliques des nanotubes de carbone, des nanoparticules de palladium ont été déposées sur des groupements thiols^[135] et des nanoparticules d'or sur des groupements ammoniums.^[136]

Comme nous venons de le voir, la modification covalente des nanotubes de carbone permet d'augmenter le nombre de sites de liaison, d'éviter l'agrégation des nanoparticules et de contrôler leur taille. Cependant, cette méthode détruit partiellement la structure des nanotubes de carbone et ces derniers perdent une partie de leur conductivité, ce qui peut être gênant pour des applications en électrocatalyse par exemple. Pour contourner ce problème, il est possible d'utiliser des méthodes de fonctionnalisation non covalente des nanotubes de carbone.

Les molécules poly-aromatiques, telles que les pyrènes, les thionines ou la triphényl phosphine, peuvent être attachées aux nanotubes de carbone *via* une interaction de type π -*stacking*, qui est une interaction entre les électrons π délocalisés des nanotubes de carbone et ceux des molécules aromatiques.^{[137][138][139][140]} L'avantage de cette méthode est que les molécules organiques restent attachées aux nanotubes de carbone après les étapes de purification et de filtration éventuelles. Ainsi des molécules de pyrène contenant un groupement thiol,^[137] ou un groupement amine^{[138][141]} ont permis d'accrocher des nanoparticules d'or ou de PtRu à des nanotubes de carbone. Sur le même principe, des nanoparticules de Pt ont été déposées sur des nanotubes de carbone à l'aide d'aniline,^[142] des nanoparticules de PtRu à l'aide de 2-aminophenoxazin-3-one^[143] et des nanoparticules de Pd à l'aide de benzyle mercaptan.^[144] Cette méthode de fonctionnalisation est simple à mettre en place expérimentalement, elle est non-destructive de la structure des nanotubes de carbone et elle permet d'assembler facilement des petites nanoparticules métalliques à la surface des nanotubes de carbone de manière uniforme.

Les polymères ont aussi été utilisés pour accrocher des nanoparticules métalliques à la surface des nanotubes de carbone. De même que la fonctionnalisation par des molécules aromatiques, la fonctionnalisation par les polymères permet de ne pas endommager la structure des nanotubes de carbone et d'avoir une grande densité de greffage à leur surface. Ainsi des nanotubes de carbone enrobés avec du poly(benzimidazole) ont été fonctionnalisés avec des nanoparticules de Pt,^[145] des nanoparticules de Pt et de Pd ont pu être immobilisées à la surface de nanotubes de carbone modifiés avec du poly(pyrrole)^[146] et des nanoparticules d'or ont pu être uniformément dispersées à la surface de nanotubes de carbone grâce à l'utilisation de poly(thiophène).^[147] Le groupe de Hwang a aussi montré que l'utilisation de nanotubes de carbone modifié avec du poly(vinylpyrrolidone) permettait d'obtenir une densité de greffage supérieure et des nanoparticules plus petites de Pt et de PtRu par rapport aux méthodes utilisant des nanotubes oxydés.^[148]

Il est aussi possible de fonctionnaliser les nanotubes de carbone avec des liquides ioniques polymérisés (LIP).^[149] La couche de LIP à la surface des nanotubes de carbone permet d'introduire un grand nombre de groupements fonctionnels chargés qui permettent d'éviter l'agrégation des nanotubes de carbone et servent aussi de point d'accroche aux nanoparticules de Pt (Schéma 18).

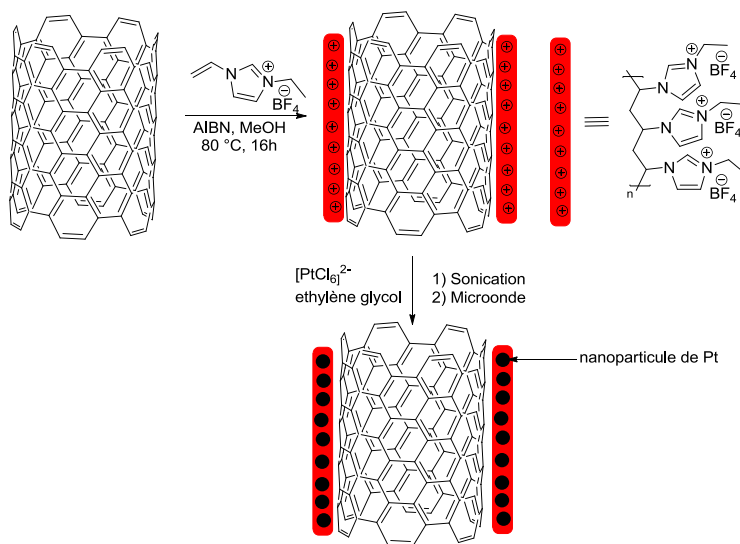


Schéma 18. Synthèse de Pt/CNT-LIP

De nombreux articles traitent aussi de la fonctionnalisation de nanotubes de carbone avec des polymères chargés. Grâce aux charges de surface ainsi introduites, il est possible de stabiliser, par interaction électrostatique, les précurseurs des nanoparticules métalliques possédant la charge opposée. Ainsi, plusieurs groupes ont utilisé le poly(diallyldiméthylammonium chloride) (PDADMAC) chargé positivement pour fonctionnaliser des nanotubes de carbone.^{[150][151][152][153]} Dans certains cas le PDADMAC interagit directement avec le précurseur des nanoparticules (Figure 45).^[152]

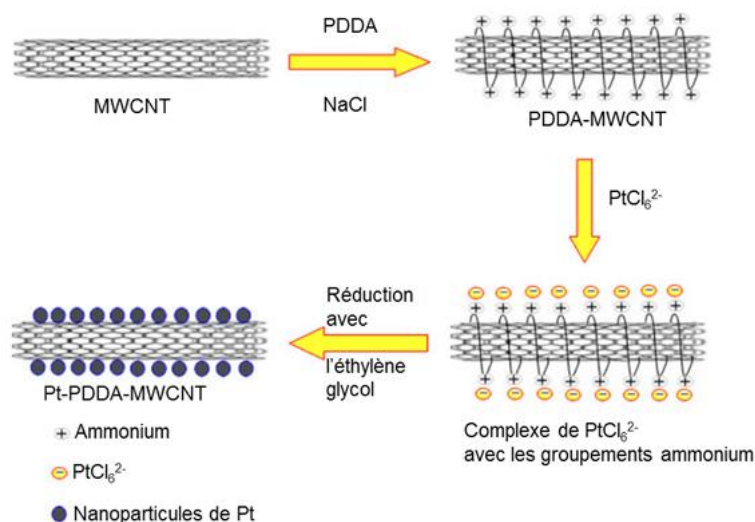


Figure 45. Fonctionnalisation par le PDADMAC des nanotubes de carbone et synthèse *in situ* des nanoparticules de Pt^[152]

Dans d'autres cas, un auto-assemblage couche par couche est réalisé en ajoutant des nanoparticules de Pt stabilisées par des citrates^[150] ou de l'acide tungstophosphorique ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) puis des sels de palladium (Schéma 19).^[153] Dans le dernier cas, l'acide tungstophosphorique permet de réduire la taille des nanoparticules (environ 2 nm) et d'améliorer leur distribution à la surface des nanotubes de carbone comparé à des nanoparticules de Pd déposées sur des nanotubes de carbone oxydés (Figure 46).

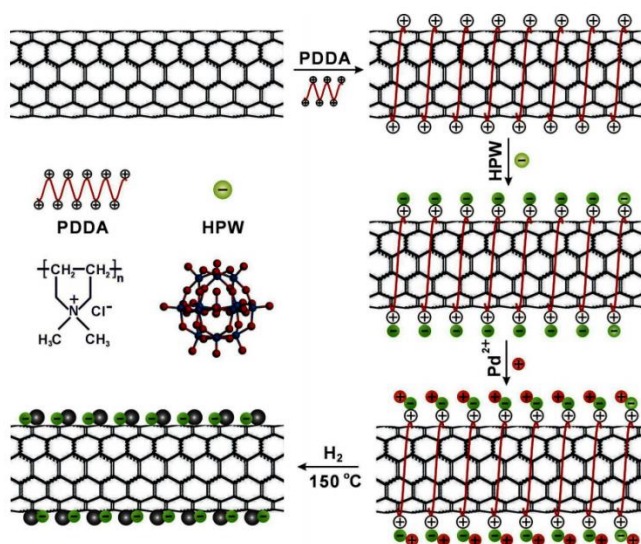


Schéma 19. Auto-assemblage de l'acide tungstophosphorique sur PDADMAC-MWCNT et synthèse des nanoparticules de Pd^[153]

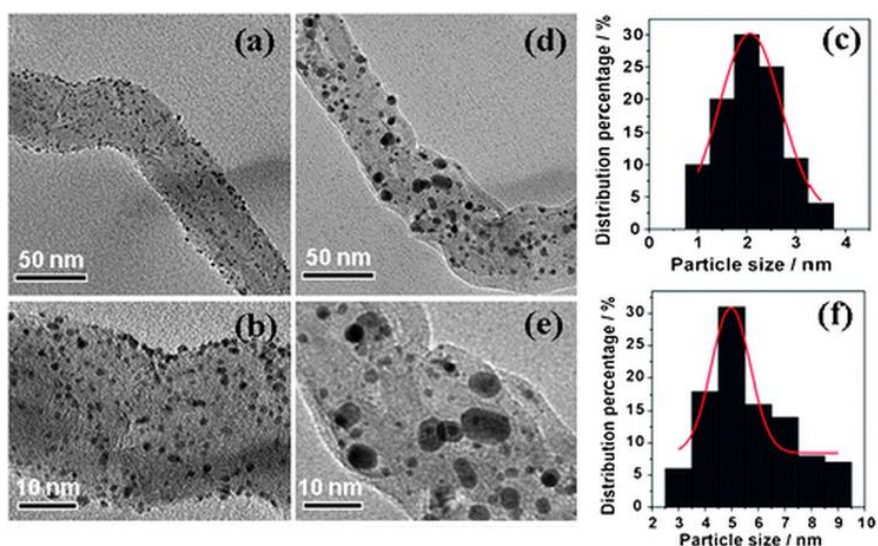


Figure 46. Image de microscopie électronique à transmission et histogrammes de Pd/HPW-PDADMAC-MWCNT (a, b, c) et de Pd/MWCNT oxydés (d, e, f)^[153]

Un autre polymère cationique qui a été utilisé est le poly(allylamine hydrochloride) (PAH).^{[154][155][156]} Des nanotubes de carbone ont aussi été fonctionnalisés avec du dodécylsulfate de sodium (SDS) et utilisés comme support de nanoparticules de Pd et de Pt.^{[157][158]}

Enfin, nous pouvons mentionner que des nanotubes de carbone dopés à l'azote peuvent servir de support pour des nanoparticules métalliques. Les atomes d'azote pouvant permettre d'accrocher et de disperser les nanoparticules à la surface des nanotubes. Ainsi des nanoparticules de Pt,^{[159][160][161]} Ag,^[162] et PtRu^{[163][164]} ont été déposées sur des nanotubes de carbone dopés à l'azote.

Méthodes Physiques

Des méthodes physiques, comme le dépôt par pulvérisation, le dépôt par bombardement d'ions ou d'électrons, le dépôt par évaporation ou encore le dépôt par broyeur à billes, sont également largement utilisées pour préparer des nanohybrides NP/CNT.

Le dépôt par pulvérisation a été utilisée pour fonctionnaliser des nanotubes de carbone avec des nanoparticules de Pt^{[165][166]} et de Au.^[167]

L'irradiation par bombardement d'ions et d'électrons peut aussi servir à déposer des nanoparticules métalliques à la surface des nanotubes de carbone. Cette méthode a l'avantage de permettre une réduction et une nucléation homogène qui conduit à des particules de petite taille et mono-dispersées.^[168] Ainsi des nanoparticules de Pd ont pu être obtenues par irradiation gamma, qui permet d'obtenir des électrons solvatés qui réduisent ensuite les sels métalliques à la surface des nanotubes de carbone.^[169]

Le dépôt par évaporation, incluant l'évaporation thermique et l'évaporation par bombardement d'électrons, permet de fonctionnaliser des nanotubes de carbone. Ainsi des nanotubes de carbone ont pu être décorés avec des nanoparticules d'or par évaporation thermique.^[170] De nombreux métaux ont pu être déposés sur des nanotubes de carbone grâce à la technique d'évaporation par bombardement d'électrons.^{[171][172]}

Enfin, une technique mécano-chimique a permis d'accrocher des nanoparticules d'argent à la surface de nanotubes de carbone.^[173] Des nanotubes de carbone multi-parois et de l'acétate d'argent sont broyés ensemble dans un broyeur à billes, ce qui permet d'obtenir des

nanoparticules, accrochées aux nanotubes de carbone, de taille inférieure à 5 nm en 10 min (Figure 47).

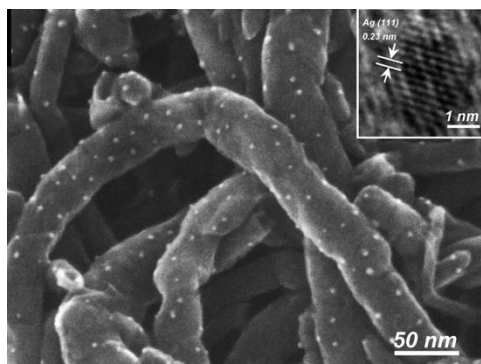


Figure 47. Image SEM de nanotubes de carbone décorés avec des nanoparticules d'argent. Encart : Image HR-TEM^[173]

Ces méthodes physiques permettent de synthétiser efficacement des nanohybrides NP/CNT mais elles présentent l'inconvénient majeur de nécessiter des appareillages lourds et spécifiques.

Dans cette partie bibliographique, nous avons présenté des méthodes pour assembler des nanoparticules métalliques à la surface des nanotubes de carbone. Ces assemblages peuvent avoir des applications en catalyse hétérogène, dans les piles à combustibles, en électrocatalyse, comme bio- et chimio-senseurs ou encore dans le craquage de l'eau par photocatalyse,^[128] mais nous ne développerons pas ces applications ici.

Dans la prochaine partie, nous allons présenter la méthode qui a été développée au laboratoire pour accrocher des nanoparticules métalliques à la surface des nanotubes de carbone et l'utilisation qui a été faite en synthèse organique des 3 catalyseurs (PdNP/CNT, RhNP/CNT et AuNP/CNT) qui ont été assemblés.

2. Synthèse des nanohybrides de métaux nobles NP/CNT via un assemblage couche-par-couche développé au laboratoire

2.1 Description de l'assemblage

Au laboratoire, une méthode d'auto-assemblage couche par couche a été développée pour fonctionnaliser des nanotubes de carbone avec des nanoparticules métalliques (Au, Pt, Pd, Ru, Rh). La première couche est constituée d'amphiphiles chargées négativement (DANTA). La seconde couche est un polymère cationique, le chlorure de poly(diallyldiméthylammonium) (PDADMAC). La dernière couche est constituée de nanoparticules métalliques (Figure 48).

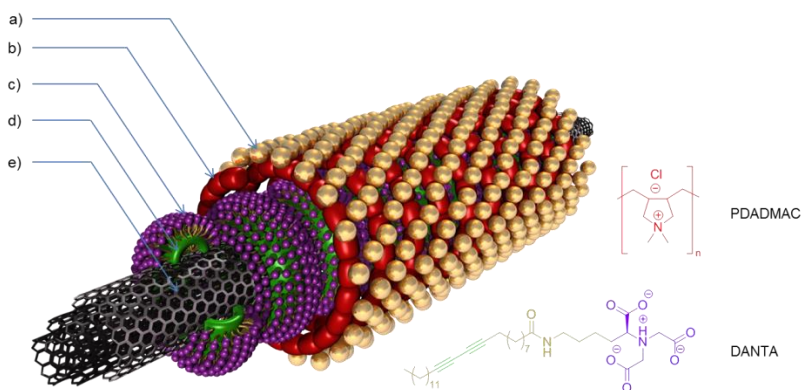


Figure 48. Nanohybride AuCNT : a) Nanoparticules d'or ; b) PDADMAC ; c) Nano-anneaux de DANTA ; d) Région polymérisée (vert) ; e) Nanotubes de carbone

Assemblage des hybrides

La première étape dans la synthèse du nanocatalyseur consiste à réaliser l'assemblage d'amphiphiles DANTA à la surface des nanotubes de carbone. En solution aqueuse, cet amphiphile forme des micelles qui viennent ensuite s'assembler en nano-anneaux autour des nanotubes de carbone (Figure 49).

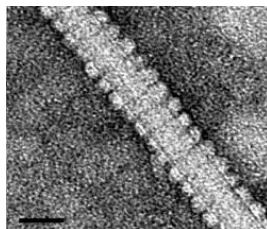


Figure 49. Image TEM de l'assemblage de l'amphiphile DANTA autour des nanotubes de carbone

La partie apolaire des amphiphiles interagit avec la surface des nanotubes de carbone *via* des interactions de van der Waals alors que la tête hydrophile est orientée vers l'extérieur, à l'interface avec le milieu aqueux. Ces amphiphiles possèdent une fonction polymérisable incorporée dans la chaîne hydrophobe, comme les amphiphiles de la Partie A, qui polymérise sous irradiation UV. Cette polymérisation permet d'apporter une meilleure stabilité de l'assemblage supramoléculaire autour des nanotubes. A cette première couche on ajoute une seconde couche, un polymère cationique, le chlorure de poly(diallyldiméthylammonium), qui vient s'adsorber sur cet assemblage *via* des interactions électrostatiques avec les anneaux de DANTA anioniques. Enfin, on ajoute les nanoparticules métalliques préformées qui viennent s'accrocher à la surface des nanotubes fonctionnalisés par interaction avec les groupements ammoniums du polymère. Ces différentes étapes sont résumées dans la Figure 50 et détaillées dans la partie expérimentale.

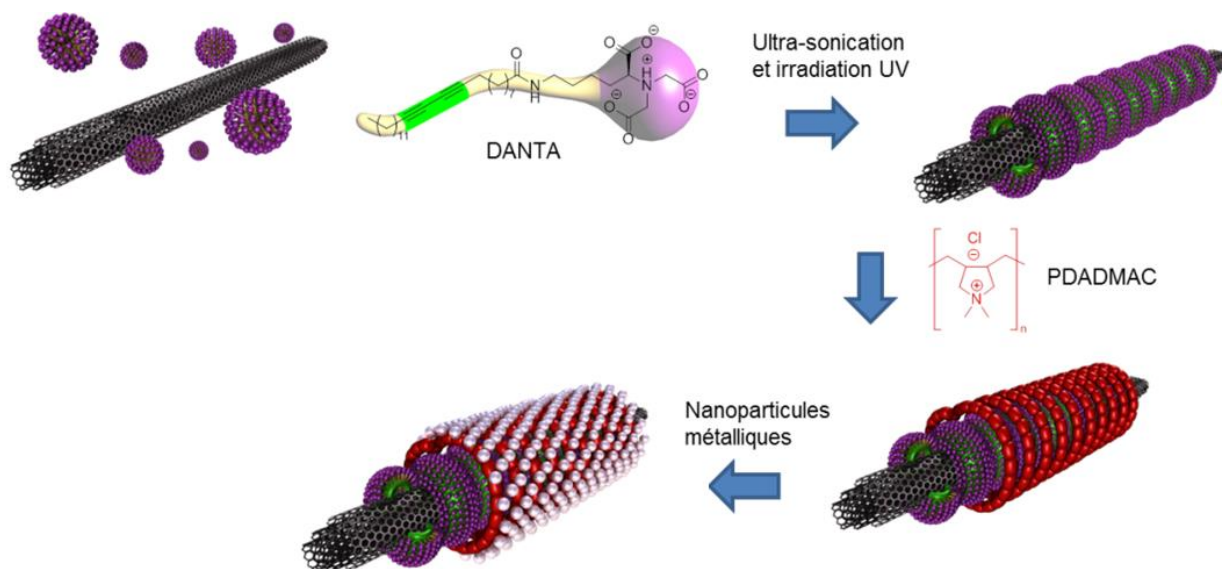


Figure 50. Synthèse du catalyseur nanohybride

3. Application des nanohybrides NP/CNT à la catalyse hétérogène en synthèse organique

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'utilisation de nanoparticules métalliques supportées sur nanotubes de carbone en synthèse organique. En plus des méthodes décrites précédemment, la synthèse d'hybrides NP/CNT peut se faire en réduisant avec des espèces chimiques (H_2 , $NaBH_4$...) des sels métalliques imprégnés sur les nanotubes de carbone ou par ajout de nanoparticules métalliques pré-formées à des nanotubes de carbone (Figure 51). La plupart des assemblages utilisés en catalyse hétérogène pour la synthèse organique sont synthétisés avec l'une de ces deux méthodes. Les assemblages que nous allons décrire dans cette partie sont constitués de rhodium, de palladium ou d'or.

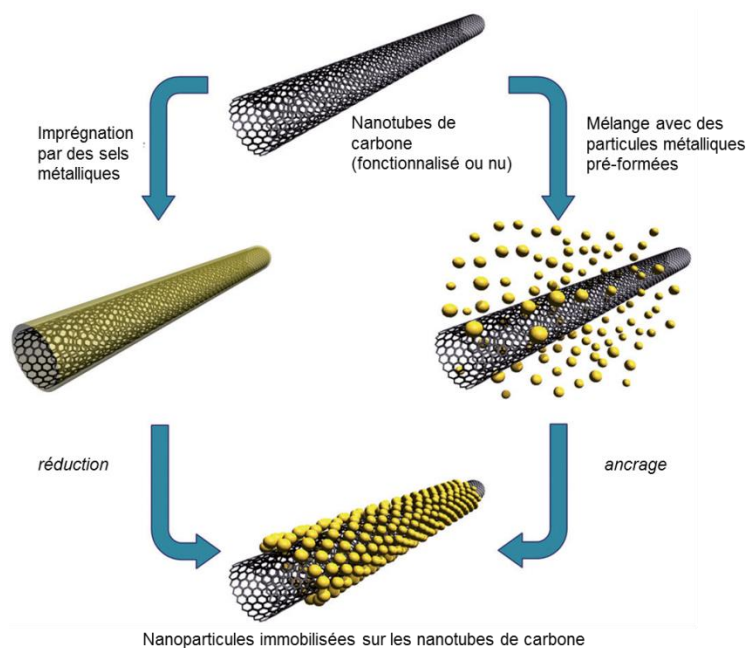


Figure 51. Immobilisation des nanoparticules métalliques à la surface des nanotubes de carbone

Pour chaque métal (Pd, Au et Rh), nous allons d'abord commencer par une partie bibliographique puis nous enchaînerons avec la description des réactions catalysées avec les catalyseurs développés au laboratoire pendant ma thèse.

3.1 Catalyse hétérogène avec Pd/CNT

Le palladium est un métal utilisé dans une grande variété de transformations chimique incluant de nombreuses réactions de formation de liaison carbone-carbone ou carbone-hétéroatomes, des réactions d'oxydation et de réduction. Ainsi, le palladium sur charbon (Pd/C) est le catalyseur le plus employé pour la réduction de composés organiques insaturés. Les avantages des réactions catalysés au palladium incluent des conditions réactionnelles douces et une grande tolérance de groupements fonctionnels. Dans cette partie, nous allons décrire les différentes études portant sur des systèmes catalytiques basés sur des nanoparticules de palladium supportées sur nanotubes de carbone.

Hydrogénation

Le groupe de Wai a décrit une hydrogénation efficace du *trans*-stilbène avec un nanohybride PdNP/MWCNT dans le CO₂.^[174]

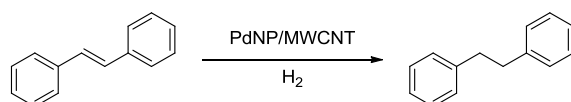


Schéma 20. Hydrogénation du *trans*-stilbène avec PdNP/MWCNT

Le catalyseur a été synthétisé *via* la réduction par de l'hydrogène du hexafluoroacetylacetonate de palladium à la surface de nanotubes de carbone multi-parois oxydés dans le CO₂ supercritique. Les nanoparticules ainsi formées ont une taille moyenne de 10 nm. La réaction de réduction du *trans*-stilbène dure plus longtemps quand du Pd/C commercial est utilisé à la place du nanohybride.

Le groupe de Tagmatarchis a décrit la synthèse d'un nanohybride PdNP/MWCNT qui se fait en dispersant des nanotubes de carbone dans une solution aqueuse de dodécylsulfate de sodium et en chauffant à reflux cette solution après ajout d'acétate de palladium.^[175] Le dodécylsulfate de sodium permet de bien disperser les tubes et participe à la réduction des sels de palladium en nanoparticules métalliques. La taille moyenne des nanoparticules obtenues est comprise entre 2 et 4 nm. L'efficacité de ce catalyseur a été comparée à celle du palladium sur charbon actif pour l'hydrogénation d'oléfines. Dans le cas de la réduction du 2-méthyl-2-pentenal en 2-méthylpentanal, le catalyseur hybride catalyse la réaction avec un TOF de 8030 h⁻¹ alors que le catalyseur commercial le fait avec un TOF de 1518 h⁻¹ seulement.

Une méthode simple pour fonctionnaliser l'intérieur des nanotubes de carbone a été décrite par le groupe de Tessonier.^[176] Une imprégnation en phase liquide de sels de palladium suivi d'une réduction avec de l'hydrogène à 400 °C permet d'obtenir des nanoparticules de 4 à 6 nm exclusivement à l'intérieur des nanotubes de carbone. L'hydrogénation du cinnamaldéhyde est réalisée avec PdNP/MWCNT en présence d'hydrogène et conduit à l'obtention de 90 % d'hydrocinnamaldéhyde et de 10 % de phénylpropanol, montrant une bonne sélectivité du catalyseur.

Pour le même type de transformation, des nanoclusters de palladium supportées sur nanotubes de carbone ont été utilisés.^[177] La réduction totale et chimiosélective de la double liaison C=C du cinnamate de méthyle est réalisée avec PdNC/MWCNT comme catalyseur et HCOONH₄ comme réducteur dans l'éthanol sous irradiation microonde à 140 °C (Schéma 21).

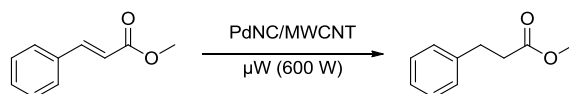


Schéma 21. Hydrogénation du cinnamate de méthyle avec PdNC/MWCNT

La réduction de phénylcétones a été réalisée avec un assemblage *in situ* de nanoparticules de palladium sur des nanotubes de carbone simple paroi dans un liquide ionique, le 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate.^[178] Ainsi la réduction de l'acétophénone en alcool benzylique se fait avec 99 % de rendement en 24 h (Schéma 22). L'étendue de la réaction est grande et la stabilité du catalyseur a été examinée en recyclant le catalyseur. Aucune perte d'activité n'a été observée après dix cycles.

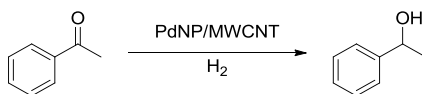


Schéma 22. Réduction de l'acétophénone avec PdNP/CNT dans un liquide ionique

Le groupe de Kim a utilisé un catalyseur hybride PdNP/CNT pour catalyser la réduction du benzaldéhyde.^[179] Une imprégnation sur nanotubes de carbone oxydés suivie d'une réduction à l'hydrogène ont été utilisées pour synthétiser le catalyseur. L'activité catalytique a été comparée à celle des nanoparticules de palladium supportées sur silice et alumine. PdNP/MWCNT permet une conversion de 100 % du benzaldéhyde avec un TOF de 3129 h⁻¹ à 100 °C alors que PdNP/SiO₂ et PdNP/Al₂O₃ permettent des conversions de seulement 70 % et 15 % respectivement. L'hybride à base de nanotubes de carbone montre une grande sélectivité pour le toluène (94 %) alors que les deux autres catalyseurs donnent préférentiellement accès à

l'alcool benzylique (Schéma 23). Cette sélectivité est attribuée au fait que l'alcool benzylique reste adsorbé à la surface du catalyseur, ce qui permet sa réduction en toluène.

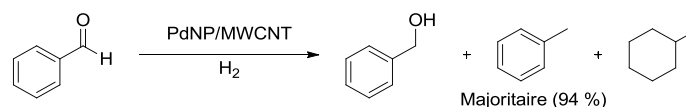


Schéma 23. Hydrogénation du benzaldéhyde catalysée par PdNP/MWCNT

Plusieurs groupes ont travaillé sur la réduction de nitroaryles en anilines correspondantes (Schéma 24).^{[180][181][182]} Les catalyseurs supportés sur nanotubes de carbone se sont montrés plus efficaces que le palladium sur charbon activé^[180] et que des nanoparticules de palladium supportées sur SiO₂ ou Al₂O₃.^[181]

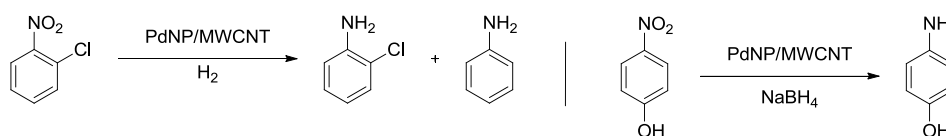


Schéma 24. Réduction de nitroaryles avec PdNP/MWCNT

Couplage de Suzuki-Miyaura

Plusieurs groupes ont réussi à catalyser la réaction de Suzuki-Miyaura avec des nanoparticules de palladium supportées sur nanotubes de carbone. Nous avons regroupé une sélection de ces différents catalyseurs dans le Tableau 3.

Tableau 3. Réaction de Suzuki-Miyaura catalysée par PdNP/CNT

$R^1-X + R^2-B(OH)_2 \xrightarrow{\text{Couplage de Suzuki-Miyaura}} R^1-R^2$					
R ¹ -X	R ²	Synthèse de PdNP/CNT	Conditions	Rendement	Ref
4-iodoacétophénone, 2-iodothiophène, bromobenzène	phényle	Réduction avec de l'hydrogène de Pd(II)-hexafluoroacétylacétone en présence de MWCNT dans CO ₂ supercritique	MeOH, 65 °C, 30 min	92–95 % (TOF=118–709 h ⁻¹)	[183]
4-iodoacétophénone, Ethyl <i>p</i> -iodoacétophénone	phényle	Réduction de Na ₂ PdCl ₄ avec de l'éthylène glycol en présence de CNT modifiés avec du SDS (taille des NP : 2–5 nm)	K ₃ PO ₄ , EtOH, reflux, 40 min	90–98.6 %	[184]
Différents dérivés bromés et iodés	Différents acides boriques substitués	Réduction de Pd(dba) ₂ à la surface de CNT	K ₂ CO ₃ , H ₂ O, 70–100 °C,	87–94 %	[185]

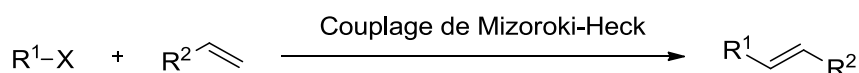
aromatiques		(taille des NP : 3.5–4.5 nm)	10–15 min		
4-iodo-, bromo-, chlorobenzoic acid	phényle	Ajout de PdNP protégées avec du DMAP à des CNT fonctionnalisés avec des thiols	Na ₂ CO ₃ , H ₂ O, 100 °C, 10 min	55–95 %	[186]
4-iodo-, bromo-, chlorotoluène, iodo-, bromo-, chlorobenzène	4-méthoxybenzène	Dépôt de PdNP sur un assemblage CNT/amphiphile/polymère réalisé couche par couche	K ₂ CO ₃ , EtOH/H ₂ O, TA, 4–24 h	85–97 %	[187]

Dans la plupart des cas, le catalyseur hybride PdNP/CNT peut être réutilisé plusieurs fois sans perte d'activité majeure et son activité catalytique est meilleure que celle de catalyseurs commerciaux.^{[183][188]} Seuls deux catalyseurs hétérogènes sont capables de catalyser la réaction de Suzuki avec des dérivés chlorés,^{[186][187]} et seul le catalyseur développé au laboratoire peut le faire à température ambiante avec d'excellents rendements.^[187]

Couplage de Mizoroki-Heck

De même que pour le couplage de Suzuki, de nombreux groupes se sont intéressés au couplage de Mizoroki-Heck catalysé par des nanoparticules de palladium supportées sur nanotubes de carbone. Les résultats de leurs différentes études sont regroupés dans le Tableau 4.

Tableau 4. Réaction de Mizoroki-Heck catalysée par PdNP/CNT



R ¹ -X	R ²	Synthèse de PdNP/CNT	Conditions	Rendement	Ref
iodobenzène	phényle	Dépôt de PdNP sur des MWCNT fonctionnalisés avec un tensioactif, dans une microémulsion (taille des NP : 2–10 nm)	triéthylamine, 1-méthyl-2-pyrrolidine, 120 °C, 3 h	94 %	[189]
iodobenzène	phényle	Réduction d'acétate de palladium par des SWCNT (taille des NP : 2–10 nm)	NaOAc, DMF, 140 °C	100 % conversion	[190]
4-iodoanisole	phényle	Réduction d'acétate de palladium par des MWCNT fonctionnalisés avec du SDS (taille des NP : 2–10 nm)	triéthylamine, DMF, 120 °C, 2 h	65 % (produit <i>cis</i> et <i>trans</i>)	[191]
4-iodonitrobenzène	phényle CO ₂ Me	Imprégnation des CNT avec une solution de Pd(NO ₃) ₂ , calcination et réduction avec de l'hydrogène	triéthylamine, EtOH, 160 °C, microonde, 10	60–80 %	[192]

		(taille des NP : 5–10 nm)	min		
iodobenzène	CO ₂ Me	Irradiation microonde d'une solution de Pd ₂ dba ₃ dans le toluène (taille des NP : 3–5 nm)	triéthylamine, MeCN, 140 °C, 15 min	100 % (TOF=8.10 ⁴ h ⁻¹)	[193]
iodobenzène	COMe	Ajout de PdNP préparées dans un liquide ionique à des MWCNT fonctionnalisés avec des groupements imidazolium	[EMI][HP(O) ₂ OMe], 90 °C, 24 h	96 %	[194]

Dans la plupart des cas, le catalyseur hybride PdNP/CNT peut être réutilisé plusieurs fois sans perte d'activité majeure et son activité catalytique est meilleure que celle de catalyseurs commerciaux.^{[189][192]} Dans un cas, il est apparu que lorsque le DMF était utilisé comme solvant, une lixiviation du catalyseur était observée.^[190] Cette lixiviation peut être diminuée fortement lorsque le DMF est remplacé par l'*o*-xylène.

Couplage de Sonogashira

Des nanocatalyseurs décrits précédemment se sont aussi montrés actifs pour catalyser le couplage de Sonogashira.^{[177][185]} En outre, le groupe de Mandal a effectué une étude détaillée sur le couplage de Sonogashira sans cuivre, avec des chlorures d'acyle, catalysé par un assemblage nanohybride PdNP/CNT.^[195] Les nanoparticules de palladium ont été accrochées à la surface des nanotubes de carbone oxydés *via* une thermolyse d'acétate de palladium sous atmosphère inerte. Le couplage entre le thiophene-2-carbonyl chloride et le phényle acétylène en présence de PdNP/CNT et de triéthylamine dans l'acétonitrile à température ambiante pendant 12 h conduit à la formation quantitative de l'ynone correspondante (Schéma 25).

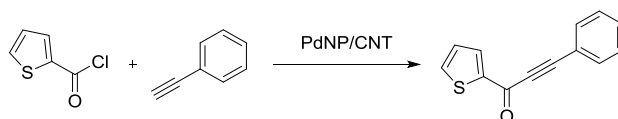


Schéma 25. Couplage de Sonogashira catalysé par PdNP/CNT

Le catalyseur est efficace pour coupler un grand nombre de chlorures d'acyles aromatiques ou aliphatiques avec différents alcynes terminaux aromatiques ou aliphatiques. Le catalyseur commence à perdre de l'activité après 5 cycles de recyclage.

3.2 Oxydation de Tsuji-Wacker avec PdNP/CNT

L'assemblage supramoléculaire produit par l'auto-organisation de DANTA et de PDADMAC à la surface des nanotubes de carbone a été en premier utilisé comme plateforme pour l'accroche de nanoparticules de palladium et le nanohybride résultant utilisé dans la catalyse de la réaction de Tsuji-Wacker.^[196]

3.2.1 Synthèse et caractérisation du nanohybride PdNP/CNT

Les nanoparticules de palladium ajoutées à l'hybride MWCNT/DANTA/PDADMAC pour former le catalyseur PdNP/CNT sont synthétisées selon une méthode inspirée de celle décrite par le groupe de Quiros.^[197] En bref, du $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ et du diméthyl didodécylammonium bromide sont dissous dans le THF anhydre et la réduction, pour former les nanoparticules, se fait avec du triéthylborohydrure de lithium.

Des études de microscopie électronique par transmission permettent de visualiser les nanoparticules qui ont un diamètre moyen de 2 nm et qui sont uniformément et densément réparties à la surface des nanotubes de carbone (Figure 52).

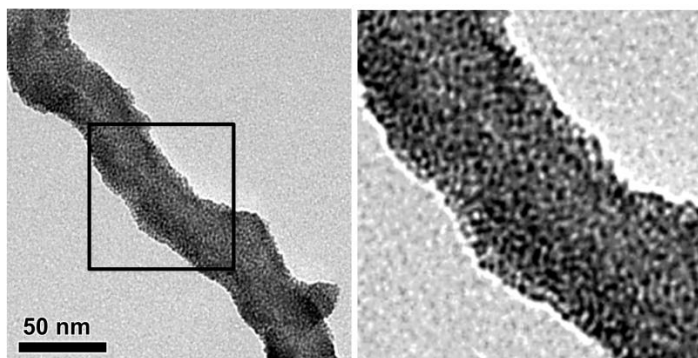


Figure 52. Image MET de l'assemblage PdNP/CNT. L'encart représente un grossissement $\times 2.5$ de la zone encadrée

Des analyses XPS indiquent que les particules sont composées d'un mélange de palladium métallique et d'oxyde de palladium (ratio $\approx 1:1$) (Figure 53).

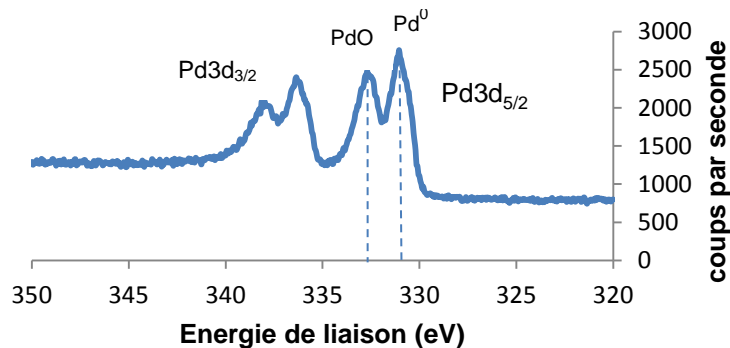


Figure 53. Spectre XPS de la région Pd_{3d} de PdNP/CNT

La concentration en palladium dans la suspension aqueuse de PdNP/CNT a été mesurée par ICP-MS (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*) et est de 14 mM.

3.2.2 Oxydation de Tsuji-Wacker catalysée par le nanohybride PdNP/CNT

L'oxydation de Tsuji-Wacker est une méthode pratique pour la transformation d'oléfines terminales en cétones.^[198] Elle implique généralement une quantité catalytique de palladium et une quantité stœchiométrique de sels de cuivre dans des conditions aérobies.^{[199][200][201]} Les inconvénients liés à cette réaction sont la faible sélectivité et la formation de sous-produits, chlorés par exemple. Pour surmonter ces problèmes, les chimistes ont apporté des améliorations concernant le catalyseur,^{[202][203][204][205][206]} les oxydants,^{[207][208][209][210][211][212]} et/ou le solvant.^{[213][214][215][216][217][218]} Dans le but de faire une chimie plus verte et plus économique mais aussi pour faciliter l'isolation des produits, des catalyseurs supportés ont été développés. Ainsi, le groupe de Hyeon et Kim a catalysé la réaction avec des nanocristaux de Pd-Fe₃O₄ qui peuvent être récupérés en fin de réaction grâce à leurs propriétés magnétiques.^[219] Les auteurs ont pu convertir des dérivés de styrènes en utilisant 1.0 mol% de catalyseur, 0.1 éq. de CuCl dans un mélange H₂O/EtOH à 75 °C sous atmosphère d'oxygène avec des bons rendements et de bonnes sélectivités (Schéma 26). En revanche lorsque des dérivés aliphatiques sont utilisés, la conversion est toujours bonne mais la sélectivité diminue. Le catalyseur a pu être recyclé quatre fois sans perte notable d'activité.

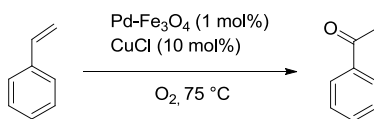


Schéma 26. Oxydation de Wacker avec Pd-Fe₃O₄

Le groupe de Kaneda a décrit l'utilisation de nano-clusters de palladium supportés sur TiO₂ pour catalyser l'oxydation de Wacker d'oléfines terminales.^[220] Différents alcènes terminaux sont oxydés en cétones correspondantes avec de bons rendements et de bonnes sélectivités en utilisant 1 mol% de catalyseur, 0.03 eq. de CuCl₂ dans un mélange diméthylacétamide/H₂O à 80 °C sous atmosphère d'oxygène. Le catalyseur peut être réutilisé sans perte d'activité. Les auteurs estiment que l'oxydation se fait *via* les espèces de Pd^{II} présentes en surface des nanoclusters. Ce même groupe a aussi utilisé du palladium-montmorillonite pour catalyser la réaction (Schéma 27).^[221]

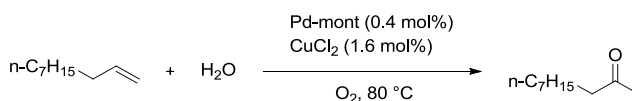


Schéma 27. Oxydation de Wacker avec Pd-mont

Le groupe d'Alper a développé un complexe dendrimère-palladium supporté sur silice pour catalyser l'oxydation de Wacker.^[222] Différents alcènes, terminaux ou internes, ont pu être convertis en cétones correspondantes avec des rendements faibles à moyens en utilisant 0.5 mol% de catalyseur, 1.1 eq de *tert*-butyl hydroperoxide à 55 °C sans solvant. Le catalyseur peut être recyclé plusieurs fois avec une certaine perte d'activité (rendement passant de 52 à 28% après 7 cycles). Enfin, le groupe de Kumkarni et Bihade a utilisé du Pd/C pour catalyser l'oxydation de Wacker.^[223] Différentes oléfines terminales, aromatiques et aliphatiques, sont transformées en méthyl-cétones correspondantes avec des rendements moyens à bons en utilisant 10 mol% de catalyseur, 0.1 éq. de CuCl₂ dans un mélange THF/H₂O à reflux (Schéma 28). Le catalyseur peut être réutilisé sans perte d'activité après avoir été séché à 100 °C.

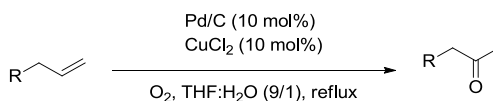


Schéma 28. Oxydation de Wacker avec Pd/C

Bien que ces systèmes hétérogènes soient efficaces, ils souffrent de certains inconvénients comme le recours à des températures élevées et/ou des chargements catalytiques importants.

Au laboratoire, nous avons décidé de développer un système catalytique hétérogène qui pourrait catalyser l'oxydation de Wacker dans des conditions douces. Pour cela, nous avons choisi de travailler avec le catalyseur hybride PdNP/CNT décrit précédemment (Figure 54).

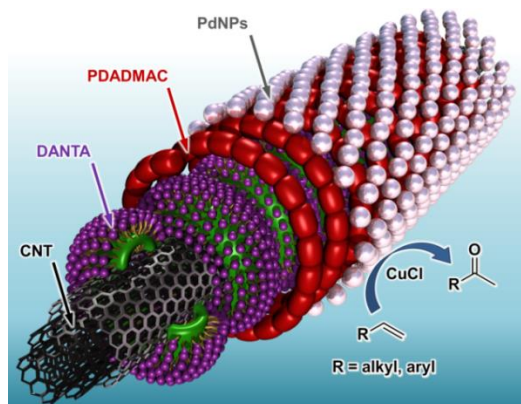
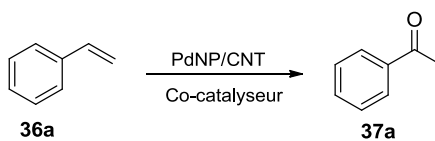


Figure 54. Oxydation de Wacker avec PdNP/CNT

Les études préliminaires sur l'activité catalytique du nanohybride PdNP/CNT ont été réalisées avec le styrène comme substrat modèle. La conversion du styrène **36a** en acétophénone **37a** a été étudiée sous différentes conditions (Tableau 5). Nous avons d'abord regardé l'influence du co-catalyseur : alors qu'aucune conversion n'a été observée en présence de KBrO₃ dans un mélange THF/H₂O (Tableau 5, Entrée 1), certains sels de cuivre se sont montrés efficaces. (Tableau 5, Entrées 2 et 3). Après comparaison, CuCl a été choisi comme co-catalyseur et les effets de solvants ont été étudiés. Les mélanges de toluène et d'éthanol avec l'eau n'ont pas permis la formation du produit même après 48 h (Tableau 5, Entrées 4 et 5). Le mélange DMF/H₂O (Tableau 5, Entrée 6) s'est montré plus efficace (68 % de rendement) mais le meilleur système est resté THF/H₂O. Sous air, la réaction nécessite des chargements catalytiques plutôt hauts (1 mol% en PdNP/CNT et 10 mol% en CuCl) qui peuvent être diminués (0.56 et 5 mol% respectivement) en travaillant sous atmosphère d'oxygène (Tableau 5, Entrée 7). L'absence de catalyseur (Tableau 5, Entrée 8) ou de co-catalyseur (Tableau 5, Entrée 9) n'a pas permis la formation du produit désiré.

Tableau 5. Optimisation de l'oxydation du styrène en acétophénone^[a]

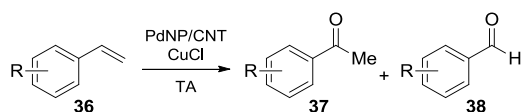


Entrée	Solvant	PdNP/CNT (mol%)	Co-catalyseur (mol%)	Atm.	Temps (h)	Rdt (%) ^[b]
1	THF/H ₂ O (4:1)	1	KBrO ₃ (100)	Air	36	--
2	THF/H ₂ O (4:1)	1	CuBr ₂ (10)	Air	48	59
3	THF/H ₂ O (4:1)	1	CuCl (10)	Air	48	85
4	EtOH/H ₂ O (1:1)	1	CuCl (10)	Air	48	--
5	Toluene/H ₂ O (1:1)	1	CuCl (10)	Air	48	--
6	DMF/H ₂ O (8 :1)	1	CuCl (10)	Air	48	68
7^[c]	THF/H₂O (4:1)	0.56	CuCl (5)	O₂^[e]	24	93
8 ^[d]	THF/H ₂ O (4:1)	--	CuCl (10)	O ₂ ^[e]	36	--
9	THF/H ₂ O (4:1)	1	--	O ₂ ^[e]	36	--

[a] Conditions: **36a** (0.1 mmol), co-catalyseur (5–100 mol%), PdNP/CNT (1 mol%), solvant (0.5 mL), TA. [b] Rendement du produit purifié isolé [c] Réaction réalisée avec 0.56 mol% de PdNP/CNT. [d] Réaction sans PdNP/CNT. [e] O₂ (1 atm).

Avec ces conditions optimisées en main, nous avons étudié le potentiel de cette oxydation, en commençant par des dérivés du styrène. De manière surprenante, l'oxydation de Wacker des styrènes substitués en présence d'oxygène a conduit à la formation de produits secondaires, des dérivés de benzaldéhyde (Tableau 6, Entrées 3, 5, 7 ,9). Cependant la formation de ces sous-produits non-désirés a pu être minimisée en travaillant sous air plutôt que sous oxygène, dans ce cas une meilleure sélectivité pour la formation de méthyl-cétone est observée mais les temps de réaction ont dû être allongés pour obtenir de bons rendements (Tableau 6, Entrées 4, 6, 8 ,10).

Tableau 6. Oxydation de Wacker des dérivés du styrène avec PdNP/CNT^[a]

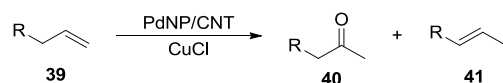


Entrée	36	R-	Atm.	Temps (h)	Rdt de 37 (%) ^[b]	Sélectivité 37/38 ^[c]
1	36a	H	O ₂	24	93	100:0
2			air	48	82	100:0
3	36b	4-CH ₂ Cl	O ₂	36	67	68:32
4			air	48	89	94:6
5	36c	4-Cl	O ₂	36	69	71:29
6			air	48	89	95:5
7	36d	3-NO ₂	O ₂	36	39	46:54
8			air	48	76	81:19
9	36e	4- <i>t</i> Bu	O ₂	36	73	77:23
10			air	48	96	99:1

[a] Conditions: **36** (1.0 mmol), CuCl (5 mol%), PdNP/CNT (0.56 mol%), THF/H₂O 4:1 (0.5 mL), TA. [b] Rendement du produit isolé. [c] Déterminée par RMN ¹H du brut réactionnel.

En revanche, pour l'oxydation des alcènes terminaux aliphatiques, le recours à l'oxygène a été indispensable sinon une isomérisation de la double liaison carbone-carbone est observée. Ainsi, la réaction du tétradec-1-ène avec PdNP/CNT et CuCl sous air a conduit à la formation d'un mélange 30:70 de tétradecan-2-one **40a** et de tétradec-2-ène **41a** avec 90 % de rendement (Tableau 7, Entrée 1). La même réaction réalisée sous atmosphère d'oxygène a conduit exclusivement à la formation du produit d'oxydation attendu, c'est-à-dire la tétradecan-2-one **40a** (Tableau 7, Entrée 2). Avec ces conditions optimisées, nous avons étudié l'étendue de la réaction d'oxydation des oléfines terminales aliphatiques. L'oxydation avec PdNP/CNT tolère un grand nombre de groupements fonctionnels comme des esters (Tableau 7, Entrée 3), des acides carboxyliques (Tableau 7, Entrée 4), des aldéhydes (Tableau 7, Entrée 5), des alcools (Tableau 7, Entrée 6), des dérivés halogénés (Tableau 7, Entrées 7 et 10), des azotures (Tableau 7, Entrée 8) ou encore des composés nitrés (Tableau 7, Entrée 9). De manière remarquable, aucune oxydation d'alcool ou d'aldéhyde (Tableau 7, Entrées 5 et 6) n'a été observée dans les conditions de la réaction. Les produits ont été obtenus avec d'excellents rendements et une grande sélectivité.

Tableau 7. Etendue de l'oxydation de Wacker avec PdNP/CNT^[a]



Entrée	39	R	Produit	Temps (h)	Rdt (%) ^[b]	Sélectivité 40/41 ^[c]
1 ^[d]	39a	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ -	40a ; 41a	36	90	30:70
2	39a	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ -	40a	36	92	100:0
3	39b	MeO ₂ C-C ₇ H ₁₄ -	40b	36	96	98:2
4	39c	HO ₂ C-C ₇ H ₁₄ -	40c	36	92	95:5
5	39d	OHC-C ₇ H ₁₄ -	40d	36	97	100:0
6	39e	HO-C ₈ H ₁₆ -	40e	36	93	98:2
7	39f	Br-C ₈ H ₁₆ -	40f	36	93	96:4
8	39g	N ₃ -C ₈ H ₁₆ -	40g	36	95	99:1
9	39h	O ₂ N-C ₈ H ₁₆ -	40h	36	94	100:0
10	39i	I-C ₈ H ₁₆ -	40i	36	93	98:2

[a] Conditions : **39** (0.1 mmol), CuCl (5 mol%), PdNP/CNT (0.56 mol%), THF/H₂O 4:1 (0.5 mL), TA, O₂ (1 atm). [b] Rendement du produit isolé. [c] Déterminée par RMN ¹H du brut de réaction. [d] Réaction sous air.

La sélectivité observée pour la formation de la méthyl-cétone est bonne dans tous les cas précédents, cependant la réaction d'oxydation de l'(allyloxy)benzène avec PdNP/CNT-CuCl sous oxygène a conduit à la formation d'un mélange 60:40 du produit désiré **40j** et de l'aldéhyde **42j** qui provient de l'oxydation de l'atome de carbone terminal (Schéma 29). La formation de l'aldéhyde a pu être attribuée à la coordination du palladium à l'atome d'oxygène allylique, qui favorise une attaque de l'eau sur la position terminale.^[224]

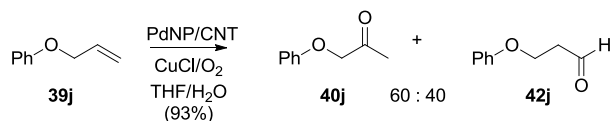


Schéma 29. Réactivité de l'(allyloxy)benzène dans l'oxydation de Wacker

Les performances du système catalytique PdCNT/CuCl ont été comparées à celles d'un système de référence. Une oxydation du tétradec-1-ène avec PdCl₂/CuCl/O₂ dans un mélange THF/H₂O a été réalisée. Dans ces conditions nous avons obtenu un mélange 1:2 de la méthylcétone attendue **40a** et de l'alcène isomérisé **41a** avec 90 % de rendement après 36 h de réaction. Bien que le rendement de la réaction soit similaire à celui obtenu avec le système

PdNP/CNT, la supériorité de ce dernier est évidente en termes de sélectivité (Tableau 5, entrée 2).

Afin de mieux comprendre la nature de la catalyse, une réaction d'oxydation du tétradéc-1-ène **39a** a été réalisée (conditions : 0.56 mol% de PdNP/CNT et 5 mol% de CuCl, atmosphère d'O₂), mais après 12 h d'agitation, le catalyseur PdNP/CNT a été retiré par centrifugation. A ce moment, une conversion d'environ 40 % était atteinte. Le surnageant a ensuite été agité sans catalyseur pendant 24 h à la suite desquelles la conversion était toujours d'environ 40 %, démontrant la nature hétérogène du catalyseur.

Le recyclage du catalyseur a aussi été testé en utilisant le styrène **36a** comme substrat. A la fin de la réaction, le mélange a été centrifugé et le surnageant a été traité pour isoler l'acétophénone. Le catalyseur PdNP/CNT a ensuite été lavé à l'eau et au THF et mis en suspension dans le mélange THF/H₂O. A ce mélange a été ajouté le styrène **36a**, le CuCl et la réaction a été agitée pendant 24 h à température ambiante sous atmosphère d'oxygène. Ce processus a été répété quatre fois. Nous n'avons pas observé de baisse de l'activité catalytique au cours des cycles et les rendements sont restés pratiquement constants (90–93 %).

L'oxydation se fait sûrement *via* les atomes de palladium oxydés qui sont présents sur les nanoparticules comme nous l'indique le spectre XPS de PdNP/CNT (Figure 53). Ainsi pour cette réaction, nous pouvons proposer le mécanisme qui est présenté sur le Schéma 30. La première étape est une complexation de l'alcène à la surface de l'oxyde de palladium suivie d'une attaque nucléophile de l'eau sur le carbone le plus substitué de l'alcène. Ensuite une série β -élimination d'hydrure, insertion 1,2, puis de nouveau une β -élimination d'hydrure permet d'obtenir la méthyl-cétone désirée. Enfin, une élimination réductrice permet d'obtenir du palladium métallique qui est ensuite réoxydé par Cu^{II}.

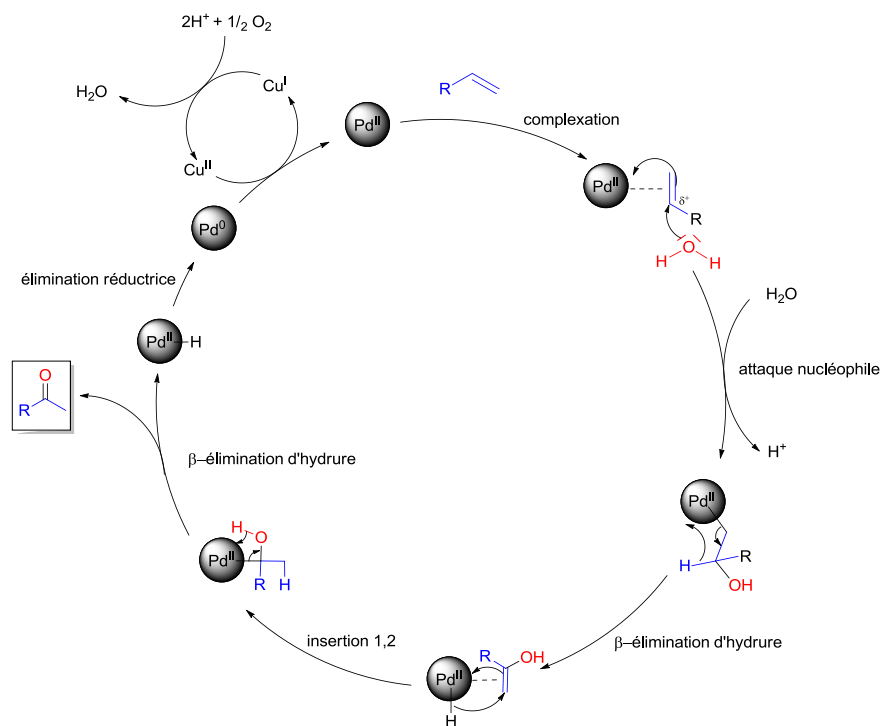


Schéma 30. Mécanisme proposé pour l'oxydation de Wacker catalysée par PdNP/CNT

En conclusion, nous avons synthétisé un catalyseur hétérogène consistant en un assemblage de nanoparticules de palladium sur des nanotubes de carbone. Ce catalyseur hybride a été utilisé dans l'oxydation co-catalytique d'oléfines terminales en méthyl-cétones, en présence de chlorure de cuivre(I). Ce système catalytique s'est montré efficace, dans des conditions douces, pour la conversion d'alcènes aromatiques et aliphatiques substitués avec de bons rendements et de bonnes sélectivités.

3.3 Catalyse hétérogène avec Rh/CNT

Le rhodium est capable de catalyser un grand nombre de réactions chimiques telles que l'hydrogénation, la C–H activation ou encore la substitution allylique. Cependant, les nanoparticules de rhodium supportées sur nanotubes de carbone ont essentiellement été utilisées pour catalyser des réactions d'hydrogénation.

Hydrogénation

Le groupe de Wai a décrit le dépôt de nanoparticules de rhodium sur des nanotubes de carbone en utilisant une microémulsion d'eau dans l'hexane pour former les nanoparticules suivi d'un transfert à la surface des nanotubes.^[189] Les nanoparticules sont synthétisées dans la microémulsion en utilisant un précurseur de Rh^{3+} , du bis(2-héxyléthyl)sulfosuccinate de sodium comme tensioactif et de l'hydrogène comme agent réducteur. Après transfert sur les nanotubes de carbone *via* une agitation mécanique, les nanoparticules sont uniformément accrochées à la surface et mesurent entre 2 et 10 nm. Ce catalyseur RhNP/CNT est plus actif pour la réduction du benzoate de méthyle en cyclohexanecarboxylate de méthyle que les catalyseurs au rhodium commerciaux (Schéma 31).

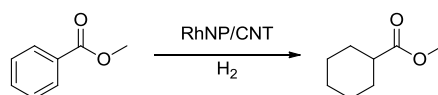


Schéma 31. Réduction du benzoate de méthyle avec RhNP/CNT

Pour réaliser l'hydrogénation de l'anthracène, des nanoparticules bimétalliques de rhodium et palladium supportées sur nanotubes de carbone ont été beaucoup plus efficaces que les nanoparticules de palladium ou de rhodium seules (Schéma 32). Ainsi l'octahydroanthracène est obtenu avec 92.7 % de rendement en utilisant RhPdNP/CNT alors qu'avec les nanoparticules monométalliques des rendements inférieurs à 10% sont obtenus.

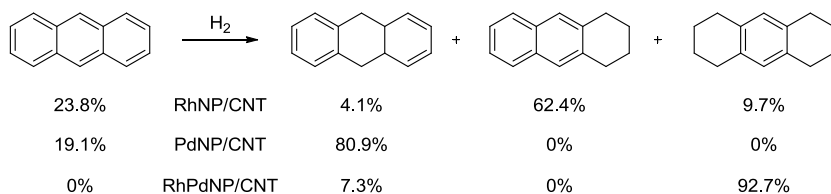


Schéma 32. Hydrogénation de l'anthracène avec RhNP/CNT, PdNP/CNT et RhPdNP/CNT

Ce même catalyseur bimétallique est aussi capable de convertir 98 % de benzène en cyclohexane avec un TON de 13 909.^[225]

Ce même groupe a aussi décrit l'assemblage de nanohybride RhNP/CNT *via* une méthode sonochimique.^[226] Ce catalyseur est synthétisé en déposant des nanoparticules de rhodium préformées sur des nanotubes de carbone oxydés à l'aide d'ultrasons et ensuite utilisé dans des réactions d'hydrogénation de molécules aromatiques. Dans des conditions douces (TA, 1 MPa de H₂), ce catalyseur réduit efficacement le benzène, l'anthracène ou le triphénylène (Schéma 33).

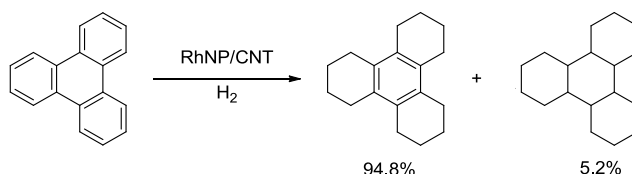


Schéma 33. Hydrogénation du triphénylène avec RhNP/CNT

La vitesse d'hydrogénation des dérivés du benzène diminue avec l'encombrement, ainsi le benzène est réduit plus vite que le toluène lui-même réduit plus vite que l'anisole. La gêne stérique modifiant l'interaction entre le substrat et la surface du catalyseur. Les performances catalytiques de ce nanohybride sont meilleures que celles de nanocatalyseurs au rhodium commerciaux comme le rhodium sur charbon ou le Rh-Escat-3401. En outre RhNP/CNT peut être réutilisé au moins 6 fois sans perte d'activité.

Les mêmes auteurs ont aussi étudié l'influence de la taille des nanoparticules de rhodium sur l'activité catalytique et la stéréosélectivité dans la réaction d'hydrogénation des xylènes.^[227] La réduction de RhCl₃ avec différents hydrures de bore permet d'obtenir des catalyseurs RhNP/CNT avec différentes tailles de nanoparticules (2.3, 4.5 et 7.8 nm). Ces catalyseurs ont été utilisés dans les réductions du *ortho*-, *méta*-, et *para*-xylène en 1,2-diméthyl-, 1,3-diméthyl-, et 1,4-diméthylcyclohexane, respectivement (Schéma 34).

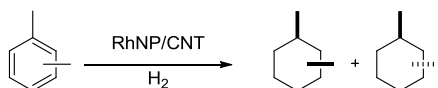


Schéma 34. Hydrogénation des xylènes avec RhNP/CNT

La réaction se fait toujours efficacement mais avec un ratio *cis/trans* qui augmente lorsque la taille des nanoparticules diminue. En revanche, l'activité catalytique de RhNP/CNT augmente lorsque la taille des nanoparticules augmente.

Halligudi, Pillai *et al.* ont décrit l'assemblage de nanoparticules de rhodium sur des nanotubes de carbone multi-parois sous irradiation microonde.^[228] Le catalyseur est préparé en mélangeant des nanotubes de carbone avec des nanoparticules de rhodium protégées avec de la tridecylamine suivi d'une courte irradiation microonde du mélange. Les nanoparticules supportées obtenues mesurent en moyenne 4.9 nm et ont été évaluées pour la réduction sélective de cycles aromatiques. L'hydrogénation du toluène est ainsi réalisée avec 0.01 mol% de Rh, à 40 °C sous 2 MPa d'hydrogène et fournit le méthylcyclohexane (Schéma 35) avec un rendement quantitatif en 2 h (TON = 9900). Ce catalyseur peut être recyclé cinq fois sans perte majeure d'activité. L'hydrogénation de l'anisole conduit à l'obtention du méthoxycyclohexane alors que pour l'éther de diphenyle, deux produits sont obtenus, l'éther cyclohexyl phényl (majoritaire) et l'éther dicyclohexylique (minoritaire, Schéma 35). L'hydrogénation du *p*-crésol et du xylène fournit sélectivement le *cis*-4-méthylcyclohexanol et le *cis*-diméthylcyclohexane (Schéma 35). La formation des isomères *cis* est attribuée à l'addition de six atomes d'hydrogène simultanément de la surface du métal vers le cycle aromatique.

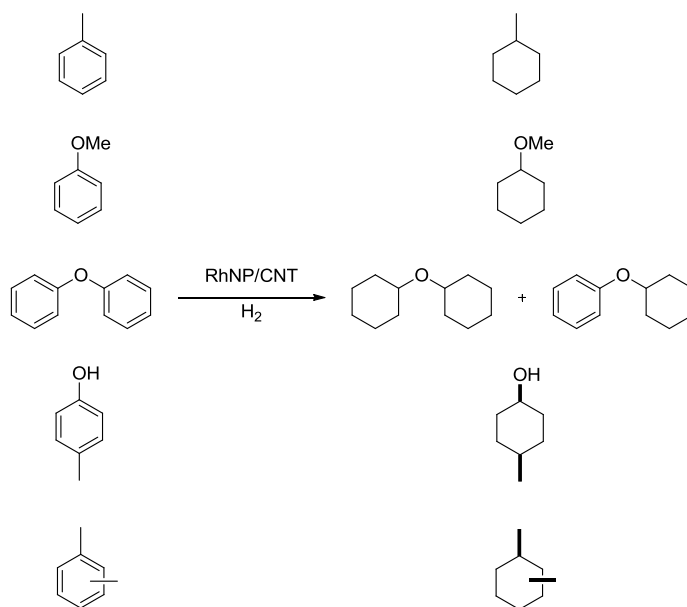


Schéma 35. Hydrogénation de différents substrats aromatiques avec RhNP/CNT

Enfin, le groupe de Serp a décrit le greffage d'un complexe dimérique de rhodium $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$ sur des nanotubes de carbone multi-parois fonctionnalisés par des groupements carboxylate de sodium et la réduction ultérieure de ce complexe avec de l'hydrogène.^[229] Ce procédé permet d'obtenir des nanoparticules très bien dispersées à la surface des nanotubes et ayant une taille comprise entre 1.5 et 2.5 nm. L'activité catalytique de cet assemblage a été évaluée pour l'hydrogénation du *trans*-cinnamaldéhyde et l'hydroformylation de l'hex-1-ène.

L'hydrogénation du *trans*-cinnamaldéhyde permet d'obtenir l'hydrocinnamaldéhyde *via* une réduction sélective de la double liaison carbone-carbone (Schéma 36). RhNP/CNT est plus sélectif que Pd/C qui réduit aussi partiellement la liaison C=O. Les performances du catalyseur supporté sont attribuées à la très petite taille des nanoparticules et à leur grande pureté.

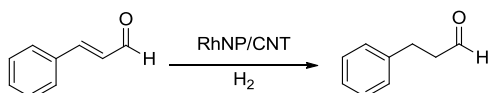


Schéma 36. Hydrogénation du cinnamaldéhyde avec RhNP/CNT

L'hydroformylation de l'hex-1-ène est réalisée à 80 °C sous 2 MPa de CO/H₂ mais cette réaction n'est pas sélective et conduit à un mélange de *n*-heptanal, 2-méthylhexanal, et 2-éthylpentanal (Schéma 37).

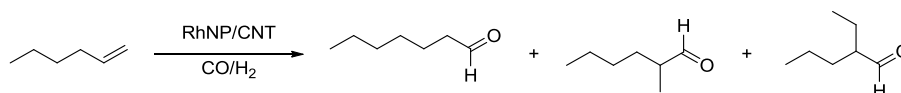


Schéma 37. Hydroformylation de l'hex-1-ène avec RhNP/CNT

Réactions variées

Bao *et al.* ont décrit l'activité catalytique de nanoparticules de rhodium confinées à l'intérieur de nanotubes de carbone pour la conversion de gaz de synthèse (*syngas*) (CO/H₂) en éthanol.^[230] Le catalyseur est introduit à l'intérieur du tube par capillarité l'aide d'ultrasons. Le taux global de production d'éthanol est de 30 mol mol_{Rh}⁻¹ h⁻¹ pour le catalyseur à l'intérieur du nanotube, ce qui est un ordre de grandeur supérieur par rapport au catalyseur à l'extérieur du nanotube. Cette amélioration de l'activité catalytique est attribuée à un effet de confinement qui conduit à une interaction particulière entre la surface interne du nanotube et les particules de catalyseur qui permet une meilleure dissociation du monoxyde de carbone.

Au laboratoire, un assemblage hybride RhNP/CNT (décrit dans la section suivante), synthétisé par une méthode couche par couche, a été utilisé pour la déshydrogénation d'hétérocycles azotés en présence d'un co-catalyseur, le 4-*tert*-butylcatechol (TBC) (Schéma 38).^[231] Plusieurs hétérocycles azotés ont ainsi pu être convertis en donnant accès à des squelettes de quinoléines, dihydroisoquinoléines, indoles, acridines, carbazoles, et dihydro-β – carbolines avec de très bons rendements.

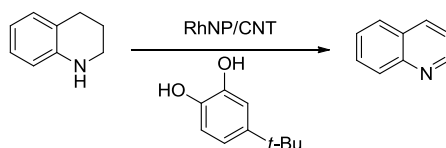


Schéma 38. Déshydrogénation de la tétrahydroquinoléine avec le système RhNP/CNT-TBC

3.4 Oxydations diverses avec RhNP/CNT

Nous avons souhaité pouvoir étendre la réactivité de ce catalyseur supporté à base de rhodium pour l'oxydation de différents composés organiques.^[232]

3.4.1 Synthèse et caractérisation du nanohybride RhNP/CNT

Les nanoparticules de rhodium ajoutées à l'hybride MWCNT/DANTA/PDADMAC pour former le catalyseur RhNP/CNT ont été synthétisées selon une méthode inspirée de celle décrite par le groupe de Wang.^[233] En bref, une solution aqueuse de RhCl_3 est ajoutée à de l'éthylène glycol. Une solution aqueuse de soude est ensuite ajoutée au mélange précédent et la réaction est chauffée à 160 °C. Après 3 h, une solution homogène marron de nanoparticules de rhodium est obtenue.

Des études de microscopie électronique en transmission permettent de voir des nanoparticules, ayant un diamètre moyen de 2 nm, uniformément et densément réparties à la surface des nanotubes de carbone (Figure 55).

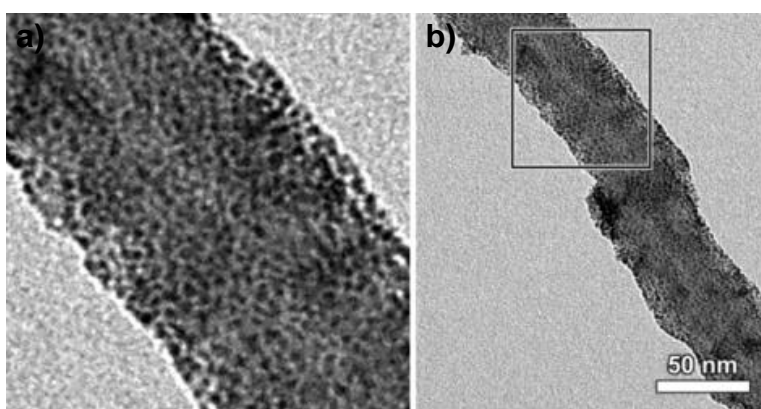


Figure 55. Images MET de l'assemblage hybride RhNP/CNT. L'image a) est un grossissement $\times 3$ de la zone encadrée sur l'image b).

Des analyses XPS indiquent que les particules sont composées d'un mélange de rhodium métallique et d'oxyde de rhodium (ratio $\approx 1:2$) (Figure 56).

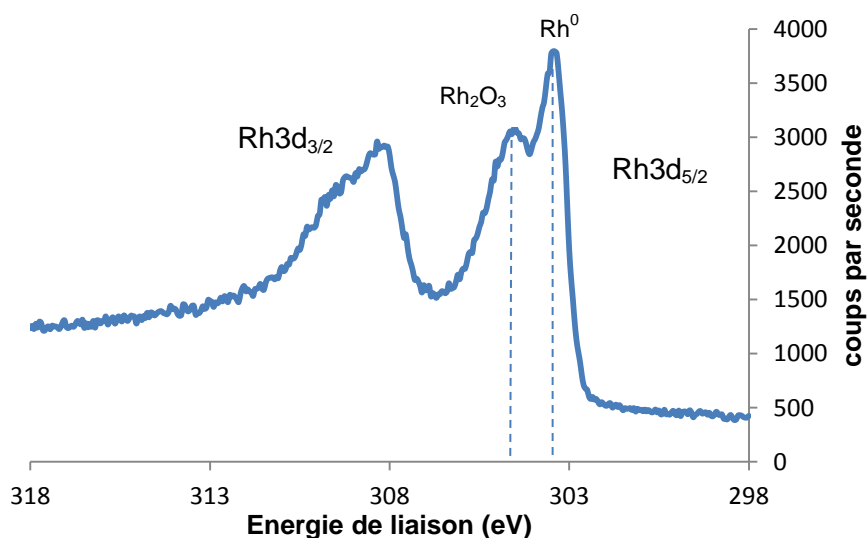


Figure 56. Spectre XPS de la région Rh_{3d} de RhNP/CNT

La concentration en rhodium de la suspension aqueuse obtenue a été mesurée par ICP-MS et est de 4.9 mM.

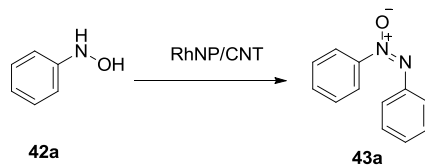
3.4.2 Réactions d'oxydation avec RhNP/CNT

Les réactions d'oxydation sont d'une importance capitale en synthèse organique et interviennent dans de nombreux processus industriels.^[234] C'est pourquoi il est utile de développer des catalyseurs efficaces et recyclables pour réaliser ces réactions en conditions douces.

Le catalyseur hybride RhNP/CNT a été utilisé pour réaliser l'oxydation de différents substrats en utilisant l'oxygène de l'air comme seul oxydant, à température ambiante. Le premier exemple d'oxydation catalysée par RhNP/CNT est l'oxydation d'hydroxylamines aromatiques en azoxybenzènes. Les azoxybenzènes sont classiquement utilisés comme colorants, agents réducteurs, stabilisant chimiques ou encore comme inhibiteurs de polymérisation.^{[235][236]} Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau 8. L'oxydation de la *N*-phenylhydroxylamine **42a** en azoxybenzene **43a** a été réalisée avec un excellent rendement de 93 % (Tableau 8, Entrée 1). Cette réaction possède une bonne tolérance pour les groupes fonctionnels, en effet des dérivés de phenylhydroxylamine portant des fonctions alcyne, nitrile et méthoxy ont été convertis en azoxybenzene correspondant avec de bons rendements (Tableau 8, Entrées 2–4). Lors de cette étude, nous nous sommes aussi intéressés à des hydroxylamines aliphatiques pour lesquelles la réactivité n'est pas la même que pour les dérivés aromatiques. En

effet, nous observons dans ce cas une oxydation simple l'hydroxylamine en dérivé nitroso avec de bons rendements (Tableau 8, Entrées 5–6).

Tableau 8. Oxydation d'hydroxylamine avec RhNP/CNT^[a]



Entrée	42	Hydroxylamine	43	Produit	Rendement (%) ^[b]
1	42a		43a		93
2	42b		43b		89
3	42c		43c		95
4	42d		43d		89
5	42e		44e		93
6	42f		44f		100 ^[c]

[a] Conditions : hydroxylamine (0.2 mmol), RhNP/CNT (0.25 mol%), CHCl₃/H₂O 3:1 (2 mL), air, TA, 12 h. [b] Rendement de produit isolé après purification. [c] Conversion déterminée par RMN.

Le mécanisme proposé pour expliquer la formation des azoxybenzenes est, pour la première étape, similaire à celui concernant les dérivés aliphatiques avec l'oxydation

lente de la phénylhydroxylamine **42a** en composé nitroso correspondant **44a** (Schéma 39). Ce composé réagit ensuite avec la phénylhydroxylamine **42a** de départ pour donner l'azoxybenzène **43a** correspondant après élimination d'une molécule d'eau.

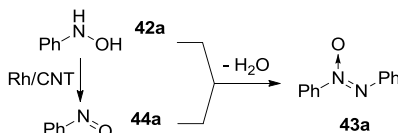
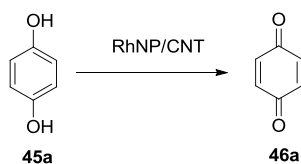


Schéma 39. Mécanisme proposé de formation des azoxybenzène

Pour continuer l'étude de la réactivité du catalyseur hybride RhNP/CNT, nous avons ensuite étudié l'oxydation d'hydroquinones et de catéchols en 1,4- et 1,2-benzoquinones. La famille des quinones est importante en chimie organique, biochimie, science des matériaux et en chimie pharmaceutique.^{[237][238]} La transformation de l'hydroquinone **45a** en 1,4-benzoquinone **46a** catalysée par RhNP/CNT a été réalisée avec un excellent rendement de 96 % (Tableau 9, Entrée 1). Des dérivés d'hydroquinones substitués ou le 1,4-dihydroxynaphthalène **45b** ont été convertis en benzoquinones correspondantes avec d'excellent rendement en 5 h (Tableau 9, Entrées 2–3). En revanche pour des dérivés d'hydroquinones plus pauvres en électrons, la conversion est moins bonne voire nulle (Tableau 9, Entrées 4–5). Pour ce qui est de l'oxydation des catéchols, celle-ci n'est opérante que pour des catéchols portant des groupements électro-donneurs et avec des temps de réaction plus longs (Tableau 9, Entrées 6–7).

Tableau 9. Oxydation d'hydroquinones et de catéchols en benzoquinones catalysée par RhNP/CNT^[a]



Entrée	45	Réactif	46	Produit	Rendement (%) ^[b]
1	45a		46a		96
2	45b		46b		98
3	45c		46c		99
4	45d		46d		59
5	45e		46^e	-	NR ^[c]
6	45f		46f	-	NR ^[c]
7 ^[d]	45g		46g		97

[a] Conditions : réactif (0.2 mmol), RhNP/CNT (0.25 mol%), CHCl₃/H₂O 3:1 (2 mL), air, TA, 5 h. [b] Rendement isolé après purification. [c] Pas de réaction. [d] 15 h de réaction.

Une autre réaction qui a été étudiée est l'oxydation catalytique de silanes en silanols. Dans ce cas les réactions ont dû être effectuées dans un mélange THF/eau car dans le mélange chloroforme/eau utilisé pour oxydations décrites ci-dessus, aucune

conversion n'a pu être observée. Le catalyseur RhNP/CNT a permis d'effectuer efficacement la transformation de différents silanes en silanols avec d'excellents rendements (Tableau 10). Des dérivés aromatiques (Tableau 10, Entrées 1, 3, 4) et aliphatiques (Tableau 10, Entrées 2 et 4) ont pu réagir en présence de RhNP/CNT et nous avons observé que dans le cas d'un silane encombré comme le triisopropylsilane **47e**, la réaction est plus lente (Tableau 10, Entrée 4).

Tableau 10. Oxydation de silanes en silanols catalysée par RhNP/CNT^[a]

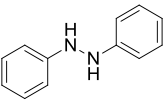
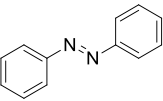
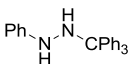
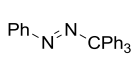
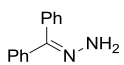

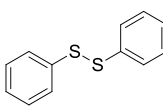
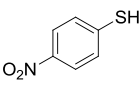
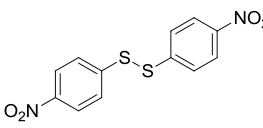
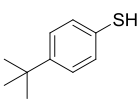
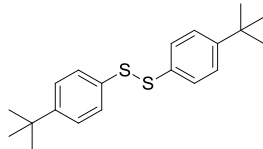
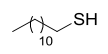
Entrée	47	Silane	48	Silanol	Rendement (%) ^[b]
1	47a		48a		96
2	47b		48b		93
3	47c		48c		92
4	47d		48d		95
5 ^[c]	47e		48e		90

[a] Conditions : Silane (0.2 mmol), RhNP/CNT (0.25 mol%), THF/eau 15:1 (1.5 mL), air, TA, 2 h. [b] Rendement isolé après purification. [c] temps de réaction 15 h.

Enfin, diverses oxydations mettant en jeu des hétéroatomes ont pu être réalisées. Ainsi la 1,2-diphenylhydrazine **49a** a pu être convertie en azobenzène **50a** avec un rendement de 92 % (Tableau 11, Entrée 1) et de la même manière la 1-phenyl-2-tritylhydrazine **49b** a réagi dans les mêmes conditions pour donner accès à la 1-phenyl-2-trityldiazene **50b** avec 88 % de rendement (Tableau 11, Entrée 6). En revanche, aucune

réaction ne s'est produite avec la diphenylmethylene hydrazine **49c** dans les conditions réactionnelles (Tableau 11, Entrée 3). Des ponts disulfures ont pu être formés entre des thiols aromatiques substitués avec des groupements donneur ou accepteur (Tableau 11, Entrées 4–6). En revanche aucune conversion n'a été observée pour des thiols aliphatiques (Tableau 11, Entrée 7).

Tableau 11. Oxydations diverses catalysées par RhNP/CNT^[a]

Entrée	49	Réactif	50	Produit	Rendement (%) ^[b]
1	49a		50a		92
2	49b		50b		88
3	49c		50c	-	NR ^[c]
4	49d		50d		96
5	49e		50e		97
6	49f		50f		98
7	49g		50g	-	NR ^[c]

[a] Conditions : réactif (0.2 mmol), RhNP/CNT (0.25 mol%), CHCl₃/H₂O 3:1 (2 mL), air, TA, 12 h. [b] Rendement isolé après purification. [c] Pas de réaction

Le recyclage du catalyseur a aussi été testé pour les réactions décrites précédemment en utilisant l'hydroquinone, le diphenylméthylsilane et la 1,2-diphenylhydrazine comme substrats. A la fin de chaque réaction, le mélange est centrifugé et le surnageant est traité pour isoler les produits attendus. Le catalyseur RhNP/CNT est ensuite réutilisé pour catalyser une nouvelle réaction. Ce processus est répété quatre fois. Nous n'avons pas observé de baisse de

l'activité catalytique au cours des cycles et les rendements sont restés pratiquement constants dans tous les cas.

En conclusion le catalyseur hybride RhNP/CNT s'est montré efficace pour catalyser différentes réactions d'oxydations avec de bons rendements (Figure 57). Ces réactions utilisent l'oxygène de l'air comme seul oxydant et se font avec un chargement catalytique très faible (0.25 mol%). Le catalyseur RhNP/CNT peut aussi être recyclé plusieurs fois sans perte d'activité.

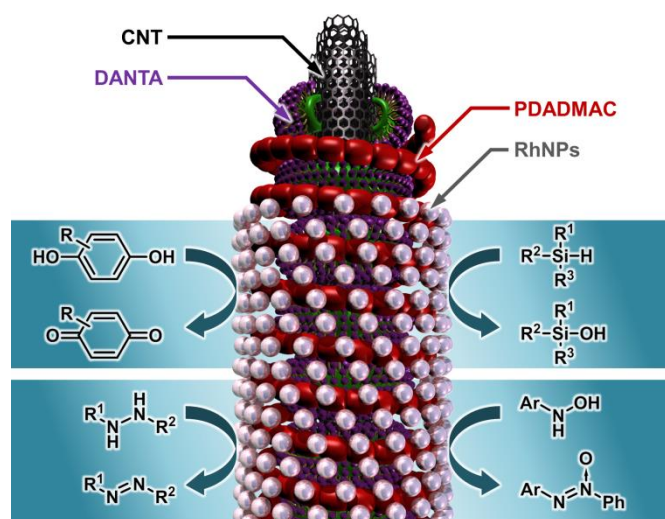


Figure 57. Vue d'ensemble des oxydations catalysées avec l'assemblage Rh/CNT

3.5 Catalyse hétérogène avec Au/CNT

Jusqu'à très récemment l'or était perçu comme un métal ayant de faibles propriétés catalytiques. Cependant, la donne a changé avec la mise au point de formulations nanométriques de l'or qui se sont montrées très performantes dans la catalyse d'un grand nombre de réactions chimiques.^[239] Ces performances catalytiques peuvent être améliorées quand l'or est supporté,^[124] par exemple sur des nanotubes de carbone.^[240]

Hydrogénation

Le groupe de Schneider a décrit la préparation d'assemblages de nanoparticules d'or sur des nanotubes de carbone et d'assemblages de nanocristaux d'or sur des nanotubes de carbone fonctionnalisés avec de l'oxyde de zinc, ZnO.^[241] La formation des nanoparticules d'or est réalisée soit par réduction chimique de sels d'or avec du citrate de sodium (taille des nanoparticules : 10–24 nm) soit par photoréduction UV (taille des nanoparticules : 5–8 nm) sur des nanotubes de carbone multi-parois prétraités à l'acide. La formation des nanocristaux d'or est réalisée par photoréduction UV de sels d'or sur des nanotubes de carbone fonctionnalisés avec de l'oxyde de zinc (taille des nanoparticules : 2–5 nm). L'activité catalytique et la sélectivité des catalyseurs ont été évaluées pour la réduction du citral α,β -insaturé (Schéma 40) qui possède trois liaisons réductibles (un système conjugué comprenant une liaison C=O et une liaison C=C et une liaison C=C isolée terminale). La présence de ZnO à la surface des nanotubes de carbone permet d'augmenter la sélectivité pour la réduction de la liaison C=O (50 % de sélectivité pour une conversion de 28 %) en raison de la présence de nanocristaux hexagonaux d'or. En revanche, les catalyseurs AuNP/CNT ont une faible sélectivité pour la réduction de la liaison C=O et réduisent préférentiellement la liaison C=C conjuguée pour donner le citronellal.

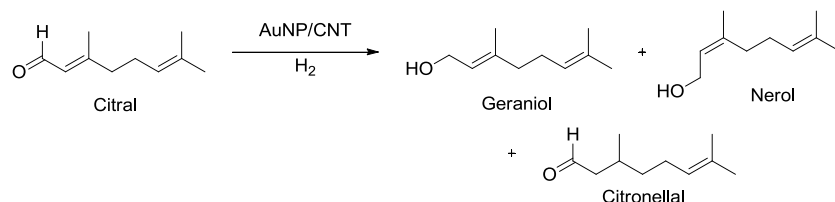


Schéma 40. Hydrogénation de citral avec AuNP/CNT

Le confinement partiel de nanoparticules d'or, ayant une taille moyenne de 3.2 nm, à l'intérieur de nanotubes de carbone a été décrit.^[242] Ce catalyseur a été utilisé dans la réduction de 1,3-butadiène et de cinnamaldéhyde. Les performances catalytiques des nanoparticules d'or

confinées sont bien meilleures que celles des nanoparticules à la surface des nanotubes de carbone, ainsi les vitesses de réaction et les TOF pour les nanoparticules confinées sont supérieures à celles des nanoparticules en surface d'un ou deux ordres de grandeur. Le 1,3-butadiène est sélectivement hydrogéné en butènes sans formation de butane et l'hydrogénation du cinnamaldéhyde fournit essentiellement l'hydrocinnamaldéhyde *via* une réduction sélective de la liaison C=C. La meilleure activité catalytique est expliquée par l'effet de confinement des nanoparticules d'or qui permet une meilleure dissociation et activation de l'hydrogène, qui est l'étape cinétiquement déterminante.

Au laboratoire, un assemblage hybride AuNP/CNT (décrit en section 3.6.1), synthétisé par une méthode couche par couche, a été utilisé pour catalyser l'amination réductrice d'aldéhydes en présence de silane (Schéma 41).^[243] Un grand nombre d'aldéhydes et d'amines primaires et secondaires ont pu ainsi être couplés. Le catalyseur peut être recyclé cinq fois sans perte notable d'activité.

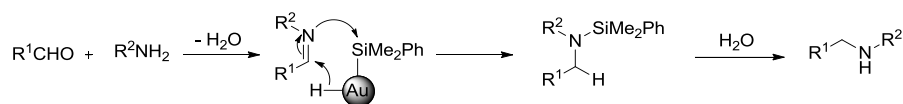


Schéma 41. Amination réductrice d'aldéhydes catalysée par AuNP/CNT

Oxydation

Le groupe de Yuan a décrit l'époxydation sélective de cyclooctène catalysée par des nanoparticules d'or supportées sur nanotubes de carbone en présence d'oxygène et de quantité catalytique de *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP).^[244] Les performances catalytiques de AuNP/CNT sont meilleures que celles de nanoparticules d'or supportées sur charbon, graphite, TiO₂, SiO₂ et Al₂O₃ et la formation de l'époxyde est observé préférentiellement par rapport à la formation de la cétone ou de l'alcool (Schéma 42). Des nanoparticules d'or plus petites permettent d'obtenir des meilleurs rendements pour la formation de l'époxyde, ce qui démontre un effet de la taille des nanoparticules sur les performances catalytiques.

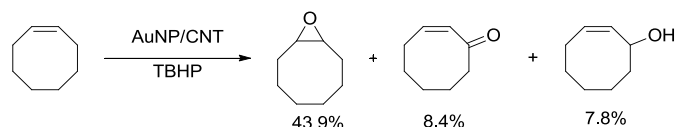


Schéma 42. Oxydation de cyclooctène avec AuNP/CNT

Zhang, Wang *et al.* ont décrit la séquence en deux étapes (hydrolyse et oxydation) de conversion du cellobiose en acide gluconique par des nanoparticules d'or supportées sur des nanotubes de carbone prétraités à l'acide (Schéma 43).^[245] Le nanohybride est préparé par une imprégnation des nanotubes de carbone avec une solution aqueuse de AuCl_3 suivie d'une réduction avec de l'hydrogène à 350 °C. Les performances catalytiques du nanohybride AuNP/CNT pour la transformation du cellobiose ont été comparées à celles de nanoparticules d'or supportées sur d'autres supports (graphite, MgO , SiO_2 , Al_2O_3 ...). AuNP/CNT permet d'avoir le meilleur rendement pour la formation d'acide gluconique. Les groupements acides à la surface des nanotubes de carbone sont impliqués dans l'hydrolyse du cellobiose en glucose et les nanoparticules d'or servent à oxyder sélectivement le glucose en acide gluconique.

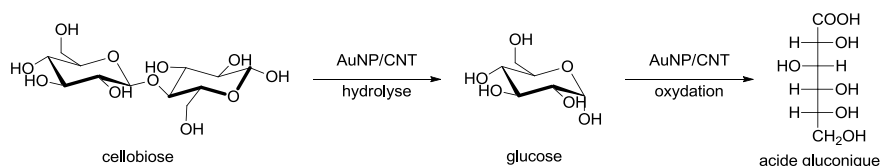


Schéma 43. Conversion de la cellobiose en acide gluconique en utilisant AuNP/CNT

Le groupe de Shanahan a décrit la préparation de nanoparticules d'or supportées sur nanotubes de carbone qui ont été utilisées pour catalyser l'oxydation d'alcools secondaires.^[246] Les nanoparticules formées par réduction de sels d' Au^{3+} sur la surface de nanotubes de carbone sont cristallines et mesurent 7 nm. L'absorption UV-visible indique une interaction électronique entre les particules et les nanotubes de carbone. Cet assemblage permet de catalyser l'oxydation de 1-phényléthanol en acétophénone sans solvant en présence d'oxygène à 120 °C pendant 3 h avec un rendement de 95 % (Schéma 44).

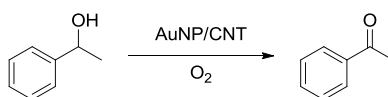


Schéma 44. Oxydation de 1-phényléthanol avec AuNP/CNT

Prati *et al.* ont assemblé des nanoparticules d'or sur nanotubes et nanofibres de carbone modifiés et ont étudié l'influence de ces modifications sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs.^[247] Un traitement oxydant a été réalisé pour introduire des fonctions acides carboxyliques et par la suite un traitement avec de l'ammoniaque a permis d'obtenir des groupements azotés. Les nanoparticules d'or ont ensuite été déposées sur les nanotubes et les nanofibres. Quel que soit le support, des nanoparticules de taille comprise entre 3 et 4 nm ont été obtenues. Les objets hybrides ont ensuite été étudiés pour l'oxydation du glycérol (Schéma

45). Les nanoparticules supportées sur nanotubes de carbone sont plus sélectives vers la formation de produits C₂ (glycolate et oxalate) que celles supportées sur nanofibres de carbone.

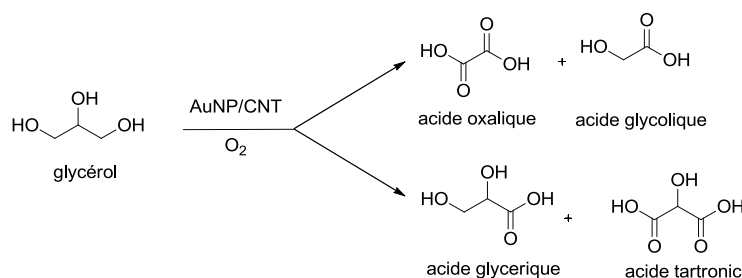


Schéma 45. Oxydation du glycérol avec AuNP/CNT

Enfin, le catalyseur synthétisé au laboratoire par un assemblage couche par couche avec des nanoparticules d'or s'est montré particulièrement efficace pour catalyser des réactions d'oxydation. Ainsi ce nanohybride a été utilisé pour catalyser l'oxydation d'alkyl- et aryl-silanes en silanols.^[248] Ces oxydations sont quasi-quantitatives et aucune formation de disiloxane n'a été observée (Schéma 46). Des études de marquage isotopique à l'oxygène 18 ont permis de déterminer que l'atome d'oxygène incorporé dans les silanols provenait de l'eau.

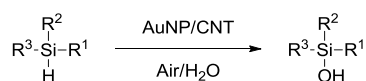


Schéma 46. Oxydation de silane avec AuNP/CNT

Ce catalyseur a aussi été utilisé pour l'oxydation d'alcools primaires et secondaires avec l'oxygène de l'air comme oxydant et dans des conditions douces (Figure 58).^[249] Les alcools primaires et les aldéhydes peuvent être oxydés en acides carboxyliques en présence d'eau alors que dans des conditions anhydres, l'oxydation des alcools primaires donne accès à des aldéhydes sélectivement.

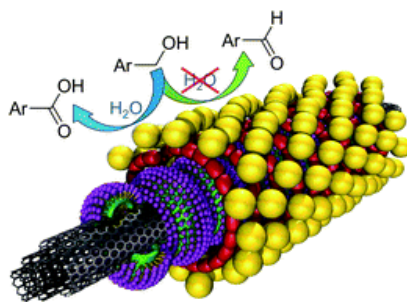


Figure 58. Oxydation d'alcools avec AuNP/CNT ^[249]

Ce catalyseur est aussi capable de réaliser l'oxydation de dérivés d'hydroquinones en quinones correspondantes.^[250] Dans tous les cas le catalyseur peut être recyclé sans perte d'activité. L'effet de la taille des nanoparticules d'or sur ces différentes réactions d'oxydation a aussi été étudié.^[251] Des nanoparticules de 3 et 20 nm ont été accrochées à la surface des nanotubes de carbone modifiés avec l'assemblage couche par couche d'amphiphiles et de polymères et leurs performances catalytiques ont été évaluées. De manière générale, les deux assemblages permettent de catalyser les réactions d'oxydation et plus les nanoparticules sont petites, plus les TOF sont élevées.

3.6 Désoxygénation d'amine *N*-oxyde avec AuNP/CNT

L'assemblage AuNP/CNT a été utilisé pour catalyser la réduction d'amine *N*-oxyde en amine à l'aide d'un silane.^[252]

3.6.1 Synthèse et caractérisation du nanohybride AuNP/CNT

Les nanoparticules d'or ajoutées à l'hybride MWCNT/DANTA/PDADMAC pour former le catalyseur AuNP/CNT ont été synthétisées selon une méthode inspirée de celle décrite par le groupe de Baiker.^[253] En bref, une solution aqueuse de soude est ajoutée à une solution aqueuse de chlorure de tetrahydroxymethylphosphonium (THPC). Une solution aqueuse de HAuCl_4 est ensuite ajoutée au mélange. La solution devient marron-orange au bout de quelques secondes.

Des études de microscopie électronique par transmission permettent de visualiser des nanoparticules, ayant un diamètre moyen de 3 nm, qui sont uniformément et densément réparties à la surface des nanotubes de carbone (Figure 59).

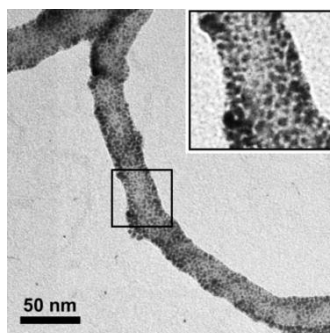


Figure 59. Image MET de l'assemblage AuNP/CNT. L'encart représente un grossissement x2.5 de la zone encadrée

Des analyses XPS indiquent que les particules sont composées exclusivement d'or métallique (Figure 60).

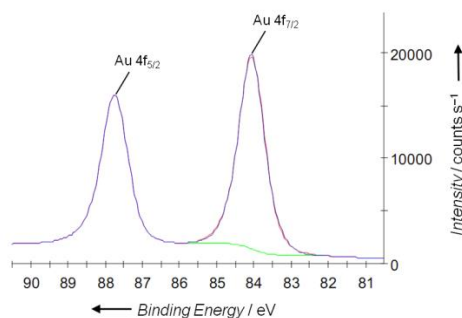


Figure 60. Spectre XPS de la région Au_{4f} de AuNP/CNT

La concentration en or de la suspension aqueuse d'AuNP/CNT a été mesurée par ICP-MS et est de 3 mM.

3.6.2 Désoxygénation d'amine *N*-oxyde catalysée par le nanohybride AuNP/CNT

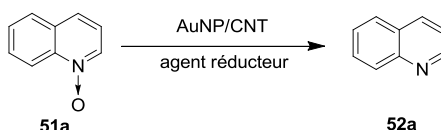
La désoxygénation d'amines *N*-oxydes dans des conditions douces et sélectives est utile en synthèse organique mais aussi en biologie, par exemple pour l'étude des métabolismes des médicaments.^[254] De nombreuses méthodes existent pour catalyser cette réaction avec l'utilisation de CeCl₃·7H₂O-Zn,^[255] de BiCl₃/In,^[256] de NbCl₅/Zn,^[257] de RuCl₃·xH₂O,^[258] de NiCl₂·6H₂O/In,^[259] de sels de cuivre(I),^[260] de MoO₂Cl₂,^[261] de Pd/C,^{[262][263]} de complexes de rhodium,^[264] de rhénium,^{[265][266]} ou de fer.^{[267][268]} Cependant, la plupart de ces méthodes demandent des conditions opératoires dures ou n'ont pas de bonnes sélectivités. Récemment, le groupe de Kaneda a décrit la désoxygénation d'amines *N*-oxydes en utilisant des nanoparticules d'or supportées sur hydroxyapatite (AuHAP).^[269] Cependant, cette méthode est limitée à des dérivés de pyridine *N*-oxyde et demande un chargement catalytique assez élevé (1.6 mol%).

Nous avons décidé d'utiliser le catalyseur hybride AuNP/CNT pour réaliser la désoxygénation d'amines *N*-oxydes dans des conditions douces, en utilisant un faible chargement catalytique et avec une grande variété de substrats.

La désoxygénation de quinoléine *N*-oxyde **51a** en quinoléine **52a** a été choisie comme réaction type pour l'optimisation des conditions expérimentales (Tableau 12). Différents silanes comme *i*Pr₃SiH ou PhMe₂SiH ont été essayés comme source d'hydrure dans le THF anhydre à

température ambiante et sous atmosphère de N₂. (Tableau 12, Entrées 1–2). Alors que la réaction n'a pas fonctionné pas avec *i*Pr₃SiH (Tableau 12, Entrées 1), la quinoléine **52a** a été isolée avec 84 % de rendement en présence de PhMe₂SiH (Tableau 12, Entrée 2). D'autres solvants comme le dichlorométhane et le toluène se sont montrés moins efficaces que le THF pour cette réaction (rendement de 76 et 78 % respectivement, Tableau 12, Entrées 3–4). Comme attendu, aucune réaction n'a été observée en absence de silane ou de catalyseur (Tableau 12, Entrées 5–6), confirmant ainsi la nécessité d'avoir à la fois un agent réducteur et un AuCNT pour réaliser cette transformation. La réaction ne fonctionne pas non plus quand l'assemblage multi-couches sur les nanotubes de carbone (sans nanoparticules d'or) ou HAuCl₄ ont été utilisés comme catalyseurs (Tableau 12, Entrées 7–8). Ces résultats démontrent la nécessité d'avoir des nanoparticules d'or métallique pour catalyser la réaction.

Tableau 12. Optimisation des conditions de réaction^[a]





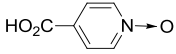
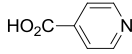
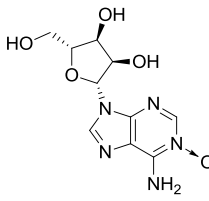
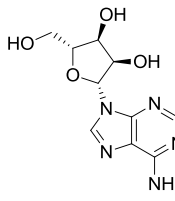
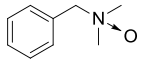
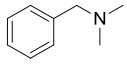

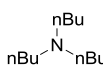
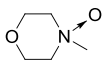

Entrée	Silane	Solvant	Rendement (%) ^[b]
1	<i>i</i> Pr ₃ SiH	THF	NR ^[f]
2	PhMe₂SiH	THF	84
3	PhMe ₂ SiH	CH ₂ Cl ₂	76
4	PhMe ₂ SiH	Toluène	78
5	-	THF	NR ^[f]
6 ^[c]	PhMe ₂ SiH	THF	NR ^[f]
7 ^[d]	PhMe ₂ SiH	THF	NR ^[f]
8 ^[e]	PhMe ₂ SiH	THF	NR ^[f]

[a] Conditions : **51a** (0.1 mmol), silane (1.1 eq.), AuNP/CNT (0.42 mol%), solvant (1.0 mL), N₂, TA, 24 h. [b] Rendement isolé après purification. [c] Réaction sans AuNP/CNT. [d] Réaction avec l'assemblage multi-couches sur les CNT sans AuNP. [e] Réaction avec HAuCl₄. [f] Pas de réaction.

Avec ces conditions optimisées en main, nous avons étudié l'étendue de la réaction en utilisant différentes amines *N*-oxydes aromatiques et aliphatiques (Tableau 13). Les amines *N*-oxydes aromatiques telles que la quinoléine **51a** et l'isoquinoléine **51b** ainsi que des dérivés de pyridine *N*-oxyde **51c-h** ont été désoxygénés en utilisant les conditions optimisées (Tableau 13, Entrées 2–8). La pyridine *N*-oxyde **51c** ainsi que ses dérivés alkylés et arylés **51d** et **51e** respectivement, ont été désoxygénés en pyridines correspondantes **52c-e** avec d'excellents rendements (92–94 %, Tableau 13, Entrées 3–5). La tolérance pour différents groupes fonctionnels a ensuite été évaluée en utilisant les pyridines *N*-oxydes substituées **51f-h**, portant des groupements bromure, thiol et acide carboxylique. Les pyridines correspondantes ont été obtenues avec des rendements bons à excellents (79–96 %, Tableau 13, Entrées 6–8). La légère baisse des rendements observée avec les dérivés portant une fonction thiol **51g** et acide carboxylique **51h** est peut-être due à la présence de fonctions complexantes de l'or qui diminue l'activité catalytique des nanoparticules. La désoxygénation de l'adénosine *N*-oxyde **51i** a aussi été réalisée avec un excellent rendement de 91 % (Tableau 13, Entrée 9). Enfin, la désoxygénation d'amines *N*-oxydes aliphatiques **51j-l** a aussi été possible dans ces conditions avec de bons rendements (88–91 %, Tableau 13, Entrées 10–12).

Tableau 13. Etendue de la réaction de désoxygénation d'amines *N*-oxydes catalysée par AuNP/CNT^[a]

$ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \\ \text{R}^3-\text{N}-\text{O} \\ \\ \text{R}^2 \\ \mathbf{51} \end{array} & \xrightarrow[\text{PhMe}_2\text{SiH}]{\text{AuNP/CNT}} & \begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \\ \text{R}^3-\text{N}-\text{R}^1 \\ \mathbf{52} \end{array} \end{array} $					
Entrée	51	<i>N</i> -oxyde	52	Amine	Rendement (%) ^[b]
1	51a		52a		84
2	51b		52b		94
3	51c		52c		94
4	51d		52d		92
5	51e		52e		92
6	51f		52f		96

7	51g		52g		88
8	51h		52h		79
9 ^[c]	51i		52i		91
10 ^[d]	51j		52j		91
12 ^[d]	51k		52k		88
12 ^[d]	51l		52l		89

[a] Conditions: amine *N*-oxyde (0.1 mmol), PhMe₂SiH (1.1 eq), AuNP/CNT (0.42 mol%), THF (1.0 mL), N₂, TA, 24 h.
 [b] Rendement isolé après purification. [c] Le DMSO a été utilisé au lieu du THF. [d] réaction réalisée avec 2 eq. de PhMe₂SiH

Pour mieux comprendre la nature de la catalyse, nous avons mis en place une désoxygénation partielle de la quinoléine *N*-oxyde **51a** dans les conditions optimisées. Après 7 h d'agitation, le catalyseur AuNP/CNT a été retiré par centrifugation. A cet instant, une analyse RMN ¹H a permis d'observer qu'une conversion de 22 % était atteinte. Le surnageant, sans catalyseur, a ensuite été agité pendant 16 h. A la fin, la conversion était toujours d'environ 22 %, confirmant la nature hétérogène du catalyseur.

L'efficacité du catalyseur AuNP/CNT a ensuite été évaluée en réalisant la réaction de désoxygénation de la quinoléine *N*-oxyde **51a** en utilisant seulement 0.03 mol% de catalyseur. Après 24 h de réaction, la quinoléine **52a** a été formée avec un rendement de 39 %, ce qui correspond à un TON de 1300 et à une TOF de 54 h⁻¹.

Le recyclage du catalyseur a aussi été testé en utilisant la quinoléine *N*-oxyde **51a** comme substrat. A la fin de la réaction, le mélange a été centrifugé et le surnageant a été traité pour isoler la quinoléine **52a**. Le catalyseur AuNP/CNT a ensuite été lavé au THF et mis en suspension dans le THF. A cette suspension ont été ajoutés la quinoléine *N*-oxyde **51a** et le diméthylphénylsilane et la réaction a été agitée pendant 24 h à température ambiante sous atmosphère d'azote. Ce processus a été répété quatre fois. Nous n'avons pas observé de

baisse de l'activité catalytique au cours des cycles et les rendements sont restés pratiquement constant (84–86 %).

Enfin, pour étudier le mécanisme de la réaction, des expériences de marquage isotopique ont été réalisées. Ainsi, la désoxygénation de la quinoléine *N*-oxyde **51a** a été réalisée en présence de silane deutéré, PhMe_2SiD . Nous avons observé, suite à cette réaction, l'incorporation de deutérium en position C2 de la quinoléine **52a**, avec environ 50% de marquage, comme nous le montre le spectre RMN ^1H (Figure 61). Une analyse RMN ^2H a ensuite confirmé l'incorporation de deutérium (Figure 62). En outre, à la fin des réactions de désoxygénation nous avons récupéré le silanol PhMe_2SiOH . Ainsi, nous avons pu proposer le mécanisme présenté sur le Schéma 47 pour décrire la désoxygénation d'amine *N*-oxyde en présence de silane catalysée par AuNP/CNT. La première étape consiste en l'insertion oxydante de l'or dans la liaison Si-D à la surface des nanoparticules. Cette insertion conduit à l'obtention d'une espèce activée du silane qui va réagir avec l'amine *N*-oxyde avec un transfert simultané de deutérure sur la position C2. L'intermédiaire ainsi formé se réaromatise ensuite avec une élimination de silanol, qui conduit à la formation de la quinoléine deutérée **52a'** avec environ 50 % d'incorporation de deutérium.

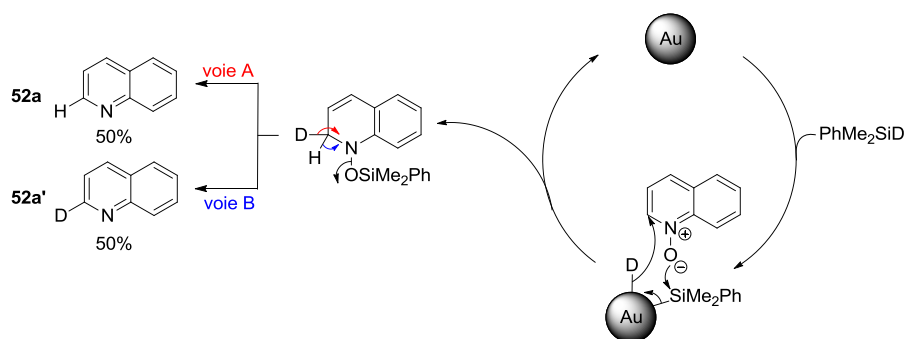


Schéma 47. Mécanisme proposé pour la désoxygénation d'amine *N*-oxyde catalysée par AuNP/CNT

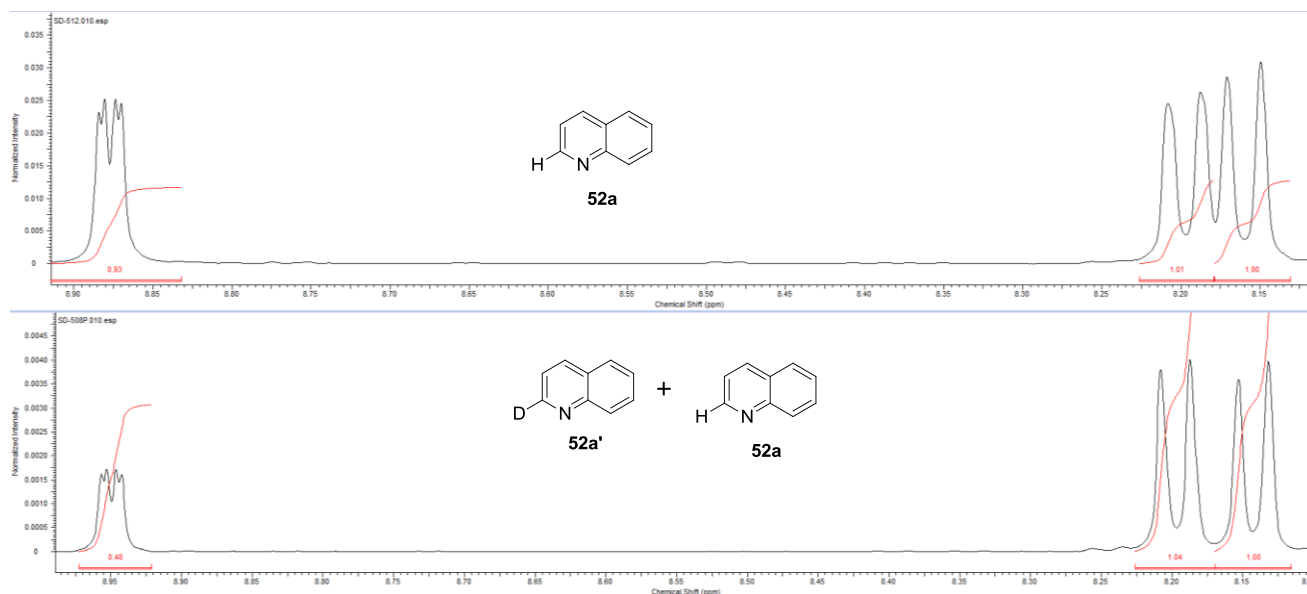


Figure 61. Spectre RMN ^1H de la quinoléine **52a** et de la quinoléine deutérée **52a'**

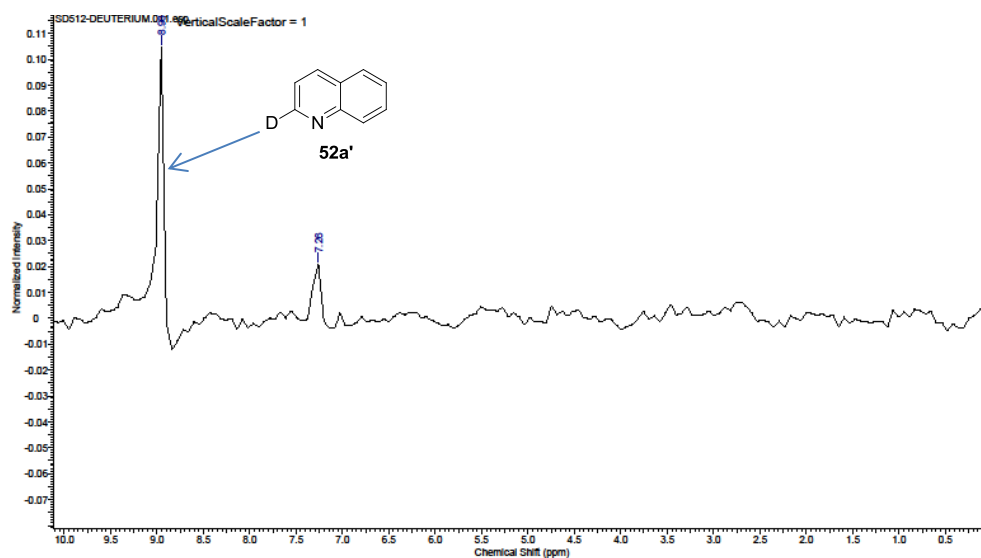


Figure 62. Spectre RMN ^2H de la quinoléine deutérée **52a'**

En conclusion, le catalyseur hétérogène hybride AuNP/CNT s'est montré efficace pour la réduction de différentes amines *N*-oxydes aromatiques et aliphatiques en présence de silane. Cette réaction se fait dans des conditions douces avec un chargement catalytique très bas (< 0.5 mol%) et le catalyseur peut être recyclé sans perte d'activité.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons vu différentes méthodes pour synthétiser des nanoparticules métalliques supportées sur nanotubes de carbone et leur application en synthèse organique. Nous avons aussi présenté une méthode développée au laboratoire pour fonctionnaliser des nanotubes de carbone avec un assemblage supramoléculaire multi-couches qui permet ensuite d'accrocher, de manière dense et uniforme, différentes nanoparticules métalliques (Pd, Au, Rh). Ces différents assemblages se sont montrés très efficaces pour catalyser différentes réactions chimiques (oxydations, réductions) dans des conditions douces et avec la possibilité de recycler le catalyseur sans perte d'activité.

Au cours des recherches bibliographiques, il est apparu que l'or nanoparticulaire était un électrocatalyseur efficace pour la réaction de réduction de l'oxygène. Dans ce contexte, nous avons testé les performances de l'assemblage AuNP/CNT pour catalyser cette réaction.

C. Réaction de réduction de l'oxygène

Introduction

La technologie des piles à combustibles^{[270][271][272][273]} permet d'extraire de l'énergie électrique à partir d'un combustible (par exemple H₂) *via* son oxydation électrochimique se déroulant à l'anode alors qu'un processus réducteur, le plus souvent la réduction de l'oxygène, se déroule à la cathode^[274] (Figure 63). La réaction globale est alors :

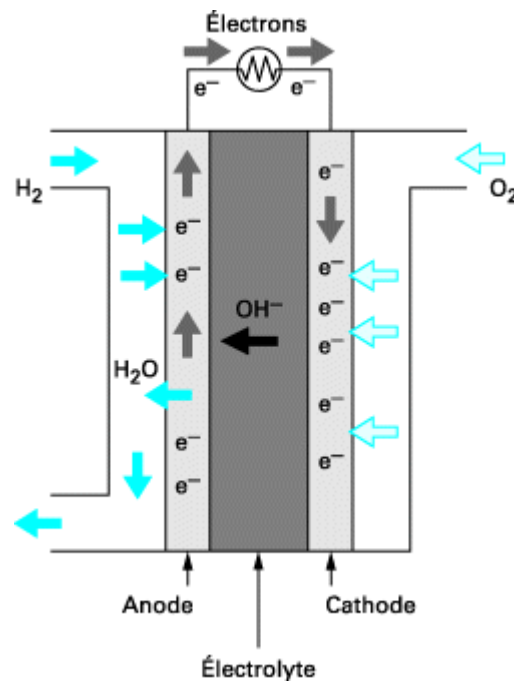


Figure 63. Principe de fonctionnement d'une pile à combustible ^[271]

La réaction de réduction de l'oxygène (RRO) est un processus impliquant 4 électrons (équation (7)) et il est important que cette réduction soit totale dans les piles à combustible car dans ce cas l'unique produit de la réaction est l'eau.^[275] Si la réduction n'est pas totale, la production de H₂O₂ se produit et cela entraîne une dégradation du système.^[276]



Cette réaction multiélectronique est lente et se produit donc à un fort surpotentiel en l'absence de catalyseur adéquat. Dans les cas des piles à acide polymère PEMFC (*Proton*

Exchange Membrane Fuel Cell), où une membrane polymère joue le rôle d'électrolyte et est perméable aux protons, le platine est le meilleur catalyseur de la RRO bien que des recherches récentes ont permis d'obtenir de bons résultats avec des catalyseurs sans métaux-nobles.^{[275][277][278]} Les piles alcalines AFC (*Alkaline Fuel Cell*) sont une autre classe de piles à combustibles utilisant un électrolyte basique, le plus souvent de la potasse, et pour cette technologie des catalyseurs à base d'or ou de nickel sont meilleurs que le platine pour catalyser la réaction de réduction de l'oxygène.^{[279][280]} Parmi ces catalyseurs, les nanoparticules d'or ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leurs bonnes performances électrocatalytiques.^{[281][282][283][284][285]} En prenant en compte ces observations, nous avons décidé d'utiliser les assemblages hybrides de nanoparticules d'or sur les nanotubes de carbone décrits dans la Partie B pour catalyser la réduction de l'oxygène en milieu alcalin.

1. Utilisation du nanocatalyseur AuNP/CNT pour la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin

1.1 Caractérisation électrochimique du catalyseur AuNP/CNT

Le nanocatalyseur AuNP/CNT utilisé pour catalyser la réaction de réduction de l'oxygène est le même que celui utilisé pour catalyser la réaction de désoxygénation d'amine *N*-oxyde de la Partie B. Les mesures d'électrochimie de cette partie ont été réalisées avec l'aide du Dr Adina Morozan du Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux (UMR CEA/CNRS/ Univ. Grenoble Alpes).

Pour commencer, plusieurs quantités connues de catalyseur AuNP/CNT ont été déposées à la surface d'électrodes en carbone vitreux et caractérisées par voltampérométrie cyclique. Les mesures ont été réalisées dans une solution aqueuse d'acide sulfurique 0.5 M saturée en azote pour quantifier la quantité de sites électroactifs. Les voltampérogrammes (Figure 64a) montrent des pics anodique et cathodique caractéristiques à environ 1.3 V et 0.9 V vs Ag/AgCl respectivement qui correspondent à l'oxydation de la surface des nanoparticules d'or.^[286] L'intégration de la charge sous le pic cathodique permet de déterminer une surface spécifique de $122 \text{ cm}^2 \mu\text{g}_{\text{Au}}^{-1}$. La surface réelle de l'électrode croît de manière linéaire avec le chargement en nanoparticules d'or (Figure 64b) ce qui indique que l'accessibilité électrochimique des nanoparticules d'or n'est pas affectée par l'épaisseur du film déposé sur l'électrode en carbone vitreux.

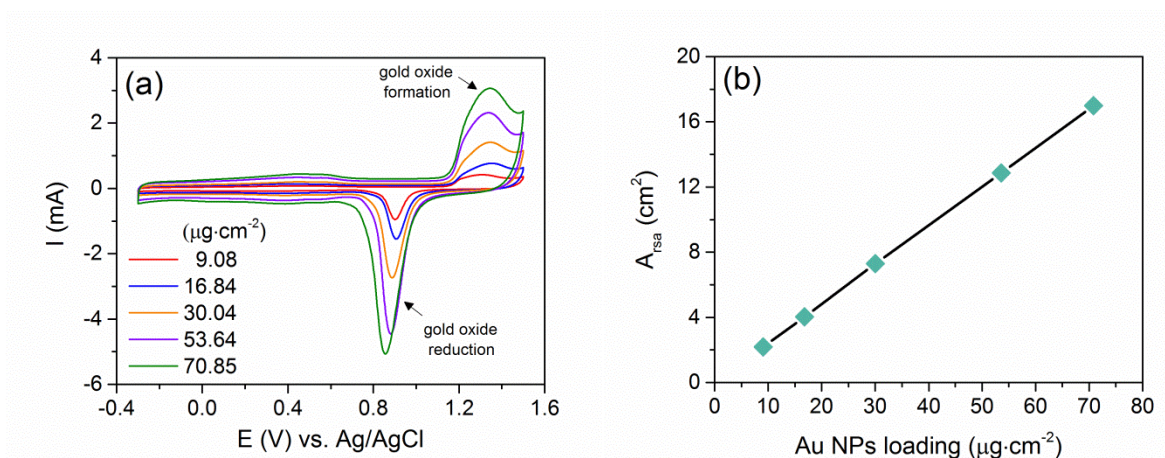


Figure 64. (a) Voltampérogramme cyclique du nanohybride AuNP/CNT déposé sur une électrode en carbone vitreux dans une solution de H₂SO₄ saturée en azote pour différents chargements en or (en $\mu\text{g cm}^{-2}$) (vitesse de balayage : 100 mV s^{-1}); (b) Variation de la surface réelle de l'électrode en fonction du chargement en or.

1.2 Performances électrocatalytiques pour la réduction d'oxygène du catalyseur AuNP/CNT

Pour caractériser les performances d'un catalyseur pour la réaction de réduction de l'oxygène, deux paramètres sont utiles. Le premier est le surpotentiel de début de réaction, qui quantifie la capacité du matériau à fonctionner le plus proche possible du potentiel thermodynamique (1.23 V vs RHE). Un surpotentiel faible correspond à une conversion importante de l'énergie chimique en énergie électrique et ainsi caractérise un catalyseur efficace.^[287] L'autre paramètre à prendre en compte est de savoir si le matériau peut catalyser la réduction de l'oxygène en eau, ce qui correspond à un processus à 4 électrons. En effet, une réduction partielle est néfaste pour la durabilité du système comme nous l'avons vu plus haut. En outre un processus à 4 électrons correspond à un rendement énergétique deux fois meilleur comparé à un processus à 2 électrons.

Les performances de l'assemblage AuNP/CNT ont donc été mesurées, et en milieu alcalin, un surpotentiel de 250 mV (potentiel de début de réaction de 0.98 V vs RHE) a été observé pour la réaction de réduction de l'oxygène (Figure 65a). Les potentiels de début de réaction et de demi-vague sont décalés vers des valeurs plus positives quand le chargement en nanoparticules d'or augmente (Figure 65b). Cette valeur de surpotentiel est similaire à celles observées pour des catalyseurs à base de platine,^[288] et bien plus faible que celles observées pour des catalyseurs à base de nanoparticules d'or dans les mêmes conditions.^{[283][285][289]} Il est intéressant de noter que ce faible surpotentiel est corrélé avec un processus de réduction à presque 4 électrons comme le montre les expériences RRDE (*rotating ring-disk electrode*) (Figure 65c et d) et les analyses de Koutecky-Levich (Figure 65b).

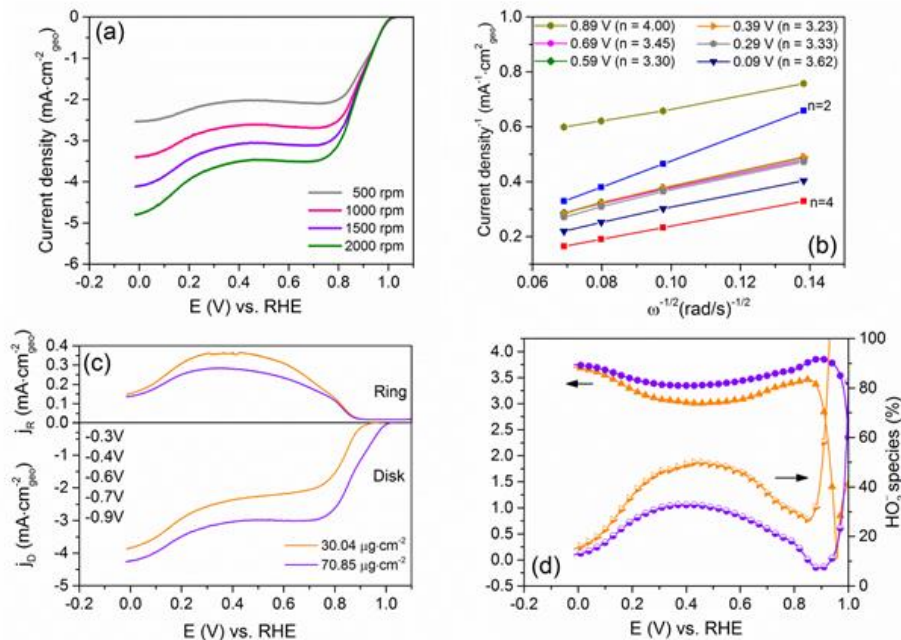


Figure 65. (a) Courbe de polarisation RDE (*rotating disk electrode*) pour la réduction d'oxygène dans une solution aqueuse de KOH 0.1 M saturée en oxygène (10 mV s^{-1} , chargement en AuNP de $70.85 \mu\text{g cm}^{-2}$); (b) Courbe de Koutecky-Levich obtenue à partir des données RDE; (c) Courbes RRDE (*rotating ring-disk electrode*) dans une solution aqueuse de KOH 0.1 M saturée en oxygène (10 mV s^{-1} , 1500 rpm, $E_{\text{ring}} = 1.435 \text{ V vs. RHE}$ chargement en AuNP de $30.04 \mu\text{g cm}^{-2}$ (courbe orange) et de $70.85 \mu\text{g cm}^{-2}$ (courbe violette)

L'équation de Koutecky-Levich (8) qui a été utilisée pour les analyses est la suivante :

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{nFkC_{O_2}} + \frac{1}{0.62 n D_{O_2}^{\frac{2}{3}} \omega^{\frac{1}{2}} u^{-\frac{1}{6}} C_{O_2}} \quad (8)$$

Où j est la densité de courant, k est la constante de vitesse de la réduction de l'oxygène, n le nombre d'électrons échangés par molécule d' O_2 , F la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), D le coefficient de diffusion de l'oxygène ($D_{O_2} = 1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), u la viscosité cinématique ($0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C la concentration en oxygène ($1.2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) et ω la vitesse de rotation.^[289]

À des surpotentiels plus élevés, le nombre d'électrons transférés par molécule d' O_2 pendant la réaction de réduction de l'oxygène diminue pour atteindre la valeur de 3.2 (Figure 65b), ce qui indique que l'anion hydroperoxyde HO_2^- est produit comme intermédiaire de la réaction. Ce dernier est ensuite réduit à des potentiels plus négatifs, rétablissant ainsi le processus global de réduction à 4 électrons de l'oxygène sous 0.25 V vs RHE (Figure 65c-d).^{[284][289]} En réalité la capacité de l'assemblage AuNP/CNT à réaliser la réduction à 4 électrons de l'oxygène à un faible surpotentiel est dû au fait que les nanoparticules d'or ont la possibilité

de faciliter la dismutation de HO_2^- . Pour confirmer cette hypothèse, un voltampérogramme cyclique d'une solution de HO_2^- dans une solution aqueuse basique saturée en azote a été enregistré et est présenté en Figure 66. L'oxydation de HO_2^- est observée à un potentiel de 0.88 V vs RHE, en revanche la réduction, attendue à un potentiel de 0.25 V vs RHE n'est pas observée dans ces conditions. A la place, un signal cathodique est observé à partir de 0.88 V vs RHE qui correspond à la réduction de l'oxygène produit par décomposition de HO_2^- à la surface de l'électrode.^{[289][290]}

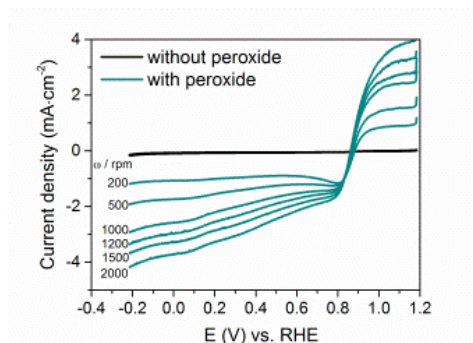


Figure 66. Courbes de voltampérométrie RDE pour la réduction et l'oxydation de peroxide sur le nanohybride AuNP/CNT dans une solution de KOH 0.1 M saturé en N_2 . (10 mV s^{-1} , Chargement en AuNP est de $30.04 \mu\text{g cm}^{-2}$, $2.8 \text{ mM H}_2\text{O}_2$).

Le nanohybride AuNP/CNT montre une activité pour la dismutation de HO_2^- supérieure à d'autres nanoparticules d'or.^[289] Généralement, les électrodes en or ont une activité faible pour la dismutation de HO_2^- , ce qui est en accord avec la réduction à 2 électrons observée pour ces matériaux.^[290] Grâce à ces bonnes propriétés, notre nanocatalyseur AuNP/CNT a la meilleure activité pour la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin par rapport à Au/C,^[289] à un hybride AuNP-graphène,^[285] et à des nanoparticules d'or supportées sur des nanotubes de carbone fonctionnalisés.^[291]

Conclusion

En conclusion, l'assemblage couche-par-couche de nanoparticules d'or sur des nanotubes de carbone modifiés AuNP/CNT s'est révélé être un électrocatalyseur efficace pour la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin. Ces bonnes performances sont probablement imputables à la capacité des nanoparticules d'or (<5 nm) à fixer l'oxygène grâce à la présence d'atomes d'or faiblement coordonnés sur les arêtes et les sommets des nanoparticules.^[292] En outre, leur assemblage dense et compact à la surfaces des nanotubes de carbone permet d'augmenter la surface réelle de l'électrode tout en gardant optimales les performances pour catalyser la réduction de l'oxygène. En milieu alcalin les performances du nanocatalyseur AuNP/CNT sont particulièrement intéressantes et égalent celles de matériaux à base de platine dans les mêmes conditions.^[288] Un processus prédominant de réduction à 4 électrons a pu être caractérisé et se produit grâce à la capacité qu'ont les nanoparticules d'or à favoriser la dismutation de HO_2^- dans ces conditions. L'assemblage AuNP/CNT apparaît donc comme un bon catalyseur pour être utilisé dans des piles à combustibles ou des senseurs à oxygène.

Conclusion Générale et Perspectives

Dans cette thèse, nous avons décrit dans un premier temps l'assemblage d'amphiphiles ou de molécules polyaromatiques à la surface de nanotubes de carbone. Ces assemblages ont permis d'accrocher des complexes de cobalt dérivés de cobaloxime à la surface des nanotubes de carbone. Ces nanomatériaux ainsi fonctionnalisés ont ensuite été caractérisés et leurs performances électrocatalytiques évaluées pour la production d'hydrogène à partir d'eau. Ainsi, l'assemblage pyrèneCo/CNT permet de catalyser la production d'hydrogène avec un surpotentiel de 210 mV. L'assemblage pyridineCo/CNT ne permet pas d'immobiliser de manière permanente le complexe de cobalt à la surface des nanotubes de carbone mais permet tout de même d'améliorer les performances catalytiques d'une cobaloxime en solution en facilitant son interaction avec l'électrode. Les perspectives pour cette partie sont de réussir à incorporer un photosensibilisateur (PS) dans l'assemblage pour permettre de réaliser de la photoproduction d'hydrogène avec un donneur sacrificielle de proton (RH_2), idéalement de l'eau (Figure 67).

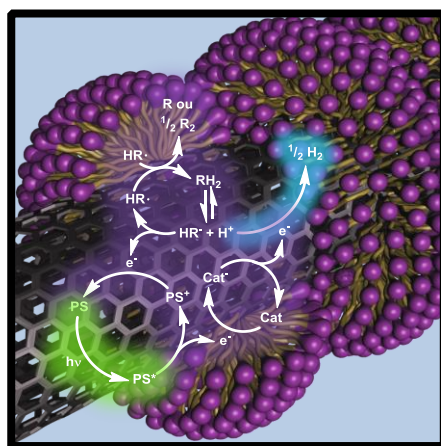


Figure 67. Photocatalyse supportée sur nanotubes de carbone pour la production d'hydrogène

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'accrochage de nanoparticules métalliques à la surface de nanotubes de carbone *via* une interaction avec un assemblage multicouches. Cette méthode nous a permis de former des assemblages M/CNT ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Au}, \text{Rh}$) qui ont ensuite été utilisés pour catalyser différentes réactions chimiques (oxydations, réductions) dans des conditions douces et avec la possibilité de recycler le catalyseur sans perte d'activité. Les perspectives pour cette partie sont de réaliser des assemblages avec différentes nanoparticules métalliques pour pouvoir ensuite catalyser des cascades réactionnelles.

Pour finir, nous avons utilisé les assemblages hybrides à base de nanotubes de carbone et de nanoparticules d'or AuNP/CNT pour électrocatalyser la réaction de réduction de l'oxygène. Ce catalyseur est performant en milieu alcalin et ouvre la voie à l'utilisation de nanohybrides NP/CNT comme électrocatalyseurs pour différents types de réaction (production d'hydrogène, oxydation d'hydrogène, réduction de dioxyde de carbone...)

Partie expérimentale

Materials

THF and toluene were distilled over sodium/benzophenone prior to use. Dichloromethane was distilled over CaH_2 prior to use. MWCNT were purchased either from n-Tec (synthesis by an arc discharge method) or from Nanocyl (synthesis by the "Catalytic Carbon Vapor Deposition" method). Sonication was performed using a Branson Sonifier 450 ultrasonication probe. Electron microscopy observations were carried out on a Philips CM12 microscope operated at 100 kV. NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 400 at 400 MHz (^1H) and 100 MHz (^{13}C). Chemical shifts are given in ppm relative to the NMR solvent residual peak, CDCl_3 referenced at δ 7.26 and 77.16 ppm, $\text{DMSO}-d_6$ referenced at δ 2.50 and 39.52 ppm and D_2O referenced at δ 4.79 ppm. Data for ^1H NMR are reported as follows: chemical shift (δ ppm), multiplicity (s = singlet, br s = broad singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, quint = quintuplet, sext = sextuplet, m = multiplet), coupling constant (Hz) and integration. Mass spectra were recorded using a Waters Micromass ZQ 2000 ESI spectrometer. IR-spectra were recorded using a Perkin-Elmer 2000 FT-IR. Wavenumbers are given in cm^{-1} at their maximum intensity. All yields are those of isolated products except otherwise stated.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

The XPS measurements were performed by Jocelyne Leroy at CEA Saclay.

The analyses were performed with a Kratos Axis Ultra DLD using a high-resolution monochromatic Al-K α line X-ray source at 1486.6 eV. Fixed analyzer pass energy of 20 eV was used for core level scans. Survey spectra were captured at pass energy of 160 eV. The photoelectron take-off angle was always normal to the surface, which provided an integrated sampling depth of approximately 15 nm. All spectra were referenced with an external gold substrate with a binding energy of 84.0 eV for Au 4f.

1. Partie A

Electrochemical measurements

The electrochemical measurements were performed at the Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux (UMR CEA/CNRS/ Univ. Grenoble Alpes) with the help of Nicolas Kaeffer.

Electrochemical analysis was performed using a BioLogic SP300 bi-potentiostat controlled *via* the EC-Lab® V9 software. The electrochemical experiments were carried out in three-electrode electrochemical cells under nitrogen atmosphere using glassy carbon (GC) or the original modified electrodes described in the experimental part as the working electrode. A titanium wire was used as auxiliary electrode. The reference electrodes were based on the Ag/AgCl/KCl 3M couple (Ag/AgCl) for measurements in aqueous solution ($E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} = 0.197 \text{ V vs ENH}$). The potential has been calibrated after each experiment by adding potassium ferrocyanide and measuring its half-wave potential. The potential of the Reversible Hydrogen Electrode (RHE) is defined as $E^{\circ}_{\text{RHE}} = -0.059 \cdot \text{pH}$. Thus potentials measured vs the silver chloride electrode can be converted vs the RHE by using the following formula: $E_{\text{vs RHE}} = E_{\text{vs Ag/AgCl}} - E_{\text{cal(FeVsAg)}} + 0.425 + 0.059 \cdot \text{pH}$.

Determination of the rate of H₂ production

During controlled-potential coulometry and linear sweep voltammetry experiments, we analyzed H₂ evolution with a Perkin-Elmer Clarus 500 gas chromatograph equipped with a porapak Q 80/100 column (6' 1/8") thermostated at 40 °C and a TCD detector thermostated at 100 °C. The GC was mounted in the so called "continuous flow" mode, where a continuous stream of carrier gas flushes the gas-tight electrochemical cell in permanence at a given rate D (5 mL min⁻¹). This stream fills an injection loop of a given volume V (here 100 µL) in the GC. The contents of the injection loop is fed at given intervals Δt (here 2 min) into the GC that measures the concentration of H₂ contained within the sample. Assuming that the concentration of the species in the gas phase varies slowly during the interval Δt (which can be verified a posteriori by looking at successive samplings), the rate at which a given gas is extracted from the electrochemical cell is simply given by:

$$v_g^e = C_g \times D$$

where C_g is the concentration of gas g measured by the GC and v_g^e is the rate at which the gas is extracted from the cell.

Assembly of the pyrene derivatives on the CNT

To a solution of compound **9** (50 mg) in methanol (5 mL) was added a suspension of MWCNTs (50 mg, nanocyl) in methanol (5 mL). The resulting mixture was sonicated for 5 min and then stirred for 3 h at room temperature. The solution was then centrifuged at $6500 \times g$ for 10 min to recover the pyrene-decorated CNTs. The CNTs were then washed thrice with methanol.

Self-assembly and polymerization of the pyridine-amphiphile on the CNT

N-(pyridin-4-yl)pentacosan-10,12-diamide **35** (75 mg) was dissolved in a 0.1 M HCl solution (10 mL) before MWNTs (200 mg, n-Tec) were added. After 20 min of sonication with an ultra-sonic probe (10 min, 300 ms pulses per second, 25 W output power) a stable suspension was obtained and transferred into two Falcon tubes and centrifuged at $5000 \times g$ for 3 min to remove amorphous carbon. The supernatants were collected and centrifuged at $11000 \times g$ for 45 min to separate the amphiphile-decorated nanotubes from amphiphile in excess. The supernatant was discarded while the pellets were resuspended in fresh 0.1 M HCl solution and centrifuged again at $11000 \times g$ for 45 min. The final pellets were resuspended in 10 mL of 0.1 M HCl and submitted to UV irradiation (254 nm) for 8 h to polymerize the diacetylene groups and yield stabilized nanoring assemblies. Polymerization reinforces the cohesion of the amphiphile on the surface of the nanotube and leads to more robust assemblies.

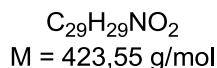
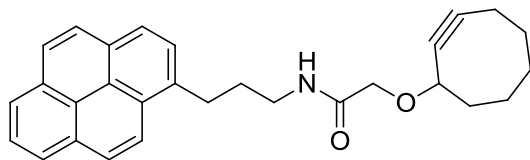
Assembly of the second layer on the nanoring-coated nanotubes

After polymerization, the solution was centrifuged at $11000 \times g$ for 45 min. The supernatant was discarded while the pellets were resuspended in 10 mL of 0.1M NaOH solution in order to neutralize the pyridine moiety. Then the mixture was centrifuged again at $11000 \times g$ for 15 min. The supernatant was discarded while the pellets were resuspended in acetonitrile (5 mL). The resulting mixture was degassed with nitrogen bubbling in the solution for 10 minutes and then the Co(dmgh)(dmgh₂)Cl₂ **36** complex (60 mg) was added. The resulting mixture was stirred overnight under nitrogen atmosphere. The solution was centrifuged at $11000 \times g$ for 10 min and the pellets were washed 2 times with fresh acetonitrile.

Fabrication of CNT electrodes

The pyreneCo/CNT or the pyridineCo/CNT assembly (ca. 2 mg) were suspended in methanol and dropcast onto a glassy carbon electrode (diameter = 1.27 cm²). The electrode was then dried under a nitrogen flow.

2-(cyclooct-2-yn-1-yloxy)-N-(3-(pyren-1-yl)propyl)acetamide (7)



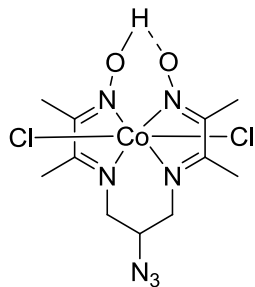
To a solution of 2,5-dioxopyrrolidin-1-yl 2-(cyclooct-2-yn-1-yloxy)acetate **15** (100 mg, 0.55 mmol) and 3-(pyren-1-yl)propan-1-amine hydrochloride **17** (162.8 mg, 0.55 mmol) in dry DMF (4 mL) was added triethylamine (520 μL , 3.85 mmol). The resulting mixture was stirred overnight at 60 °C under nitrogen atmosphere. Water was then added and the mixture was extracted with DCM ($\times 3$). The organic layer was washed with water and brine. The combined organic extracts were dried over anhydrous MgSO_4 , filtered and concentrated. The residue was purified by silica gel column chromatography (cyclohexane/EtOAc 70:30) to afford the desired compound as a yellow oil (137 mg, 59%).

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 8.26 (d, $J = 9.2 \text{ Hz}$, 1H), 8.17 (dd, $J = 7.6 \text{ Hz}$, $J = 2.4 \text{ Hz}$, 2H), 8.11 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H), 8.05–7.98 (m, 3H), 7.88 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H), 6.57 (br s, 1H), 4.18–4.15 (m, 1H), 4.04 (d, $J = 15.2 \text{ Hz}$, 1H), 3.86 (d, $J = 15.2 \text{ Hz}$, 1H), 3.47 (q, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 2H), 3.41 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H), 2.27–2.02 (m, 5H), 1.95–1.55 (m, 6H), 1.46–1.38 (m, 1H).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 169.6, 135.6, 131.4, 130.8, 129.9, 128.5, 127.4, 127.4, 127.2, 126.7, 125.8, 125.1, 124.9 (2C), 124.8, 124.7, 123.1, 101.7, 91.1, 73.1, 68.4, 42.1, 38.7, 34.2, 31.5, 30.8, 29.6, 26.2, 20.6.

FTIR ν (cm^{-1}) 3415, 3041, 2928, 2852, 2209, 1666, 1532, 1446, 1332, 1104, 845, 723.

Co(DO)(DOH)N₃-pnCl₂ (**8**)



C₁₁H₁₈Cl₂CoN₇O₂

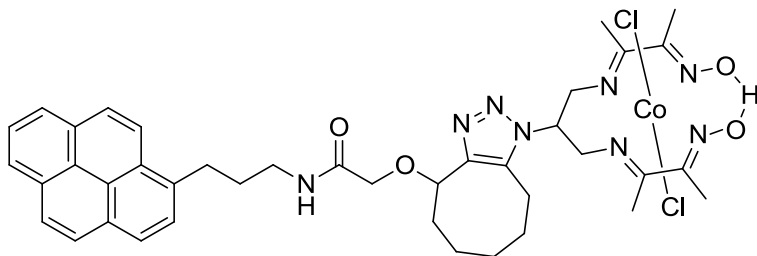
M = 410,15 g/mol

To a solution of (2E,2'E,3E,3'E)-3,3'-((2-azidopropane-1,3-diyl)bis(azanylylidene))bis(butan-2-one) dioxime **24** (200 mg, 0.70 mmol) in acetone (20 mL) was added a solution of CoCl₂ hexahydrate (166 mg, 0.70 mmol) in acetone (10 mL). The resulting mixture was stirred for 2 h with air bubbling in the solution. A precipitate was collected, dissolved in acetonitrile and filtered. The filtrate was then evaporated to afford the clean product as a green powder (210 mg, 73%).

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 4.71–4.65 (m, 1H), 4.31 (d, *J* = 14.8 Hz, 2H), 3.95 (t, *J* = 12.8 Hz, 2H), 2.64 (s, 6H), 2.61 (s, 6H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 175.5 (2C), 155.0 (2C), 58.1, 54.1 (2C), 17.8 (2C), 13.8 (2C).

Compound 9



C₄₀H₄₇Cl₂CoN₈O₄

M = 833,69 g/mol

To a solution of 2-(cyclooct-2-yn-1-yloxy)-N-(3-(pyren-1-yl)propyl)acetamide **7** (100 mg, 0.24 mmol) in dry acetonitrile was added [Co(DO)(DOH)N₃-pnCl₂] **8** (96 mg, 0.24 mmol) under nitrogen atmosphere. The resulting mixture was stirred overnight at RT under nitrogen atmosphere. The solvent was then evaporated to give the product as a green powder.

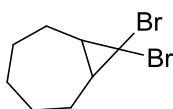
^1H NMR (DMSO- d_6) δ (ppm) 8.37–7.90 (m, 9H), 5.45–5.29 (m, 1H), 4.92–4.89 (m, 1H), 4.63–4.27 (m, 4H), 3.92 (br s, 2H) 3.37–3.30 (m, 4H), 3.26–3.22 (m, 2H), 3.03–2.90 (m, 2H), 2.63 (s, 6H), 2.59 (s, 6H), 2.24–1.70 (m, 4H), 1.60–1.56 (m, 4H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ (ppm) 177.1, 176.5, 169.5, 156.0, 155.9, 135.8, 131.3, 130.8, 129.7, 128.4 (2C), 127.9 (3C), 127.6, 126.9, 126.6, 125.4 (2C), 125.2, 124.6, 124.5, 123.8, 74.9, 72.6, 68.6, 55.4, 55.2, 55.0, 38.5, 34.3, 31.8, 30.6, 29.6, 26.3, 18.2 (2C), 18.0, 13.8 (2C)

FTIR ν (cm^{-1}) 3409, 2927, 2856, 1660, 1527, 1444, 1251, 1138, 1103, 846.

MS (ESI) calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{47}\text{ClCoN}_8\text{O}_4$ ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$): 797.27; found 797.3.

8,8-dibromobicyclo[5.1.0]octane (11)



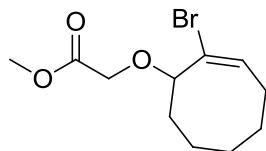
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2$
 $M = 267.99 \text{ g/mol}$

Potassium *tert*-butoxide (4.57 g, 40.8 mmol) was stirred in dry pentane (40 mL) at room temperature for 15 min. Cycloheptene **10** (2.0 g, 20.8 mmol) was added and the mixture was cooled to -10°C . Bromoform (7.88 g, 31.2 mmol) was added dropwise. The reaction was allowed to warm to room temperature once the addition was complete and was stirred overnight, after which time water (25 mL) was added, and the mixture was acidified using 1 M HCl. The product was extracted with cyclohexane ($3 \times 15 \text{ mL}$) and the combined organic layers were washed with water ($3 \times 15 \text{ mL}$), dried over MgSO_4 and concentrated to give the desired compound as a yellow oil (3.83 g, 69%).

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 2.28–2.24 (m, 2H), 1.91–1.81 (m, 3H), 1.73–1.68 (m, 2H), 1.45–1.32 (m, 2H), 1.23–1.12 (m, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 40.6, 34.6 (2C), 32.1, 28.8 (2C), 27.9 (2C).

Methyl 2-bromocyclooct-1-en-3-glycolate (**13**)



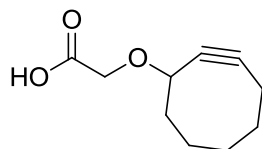
$C_{11}H_{17}BrO_3$
M = 277,15 g/mol

Silver perchlorate (1.50 g, 7.24 mmol) was added portionwise to a stirred solution of 8,8-dibromobicyclo[5.0.1]octane **11** (1.06 g, 3.95 mmol) and methyl glycolate **12** (2.92 g, 32.4 mmol) in anhydrous toluene (2 mL) under nitrogen. The reaction vessel was protected from light by use of aluminium foil. The reaction mixture was stirred at room temperature for 2.5 h, after which time the silver salts were removed by filtration on Celite® and the residue was purified straight away by silica gel column chromatography (EtOAc/cyclohexane 3:97 to 10:90) to afford the desired product as a pale yellow oil (470 mg, 65%).

1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) 6.22 (dd, $J = 4.0$ Hz, $J = 11.6$ Hz, 1H), 4.25 (d, $J = 16.5$ Hz, 1H), 4.13 (dd, $J = 5.0$ Hz, $J = 10.0$ Hz, 1H), 3.98 (d, $J = 16.5$ Hz, 1H), 3.75 (s, 3H), 2.70 (qd, $J = 5.6$ Hz, $J = 11.9$ Hz, 1H), 2.29–2.24 (m, 1H), 2.07–1.85 (m, 4H), 1.72–1.64 (m, 1H), 1.51–1.39 (m, 1H), 1.30–1.22 (m, 1H), 0.82–0.74 (m, 1H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) 170.6, 132.9, 131.4, 84.7, 65.4; 51.7, 39.3, 36.5, 33.3, 28.0, 26.2.

2-(cyclooct-2-yn-1-yloxy)acetic acid (**14**)



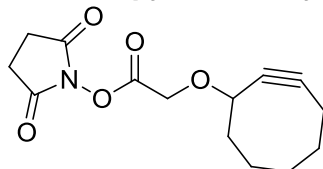
$C_{10}H_{14}O_3$
M = 182,22 g/mol

To a solution of methyl 2-bromocyclooct-1-en-3-glycolate **13** (355 mg, 1.30 mmol) in dry DMSO (4 mL) was added DBU (390 μ L, 2.60 mmol) under nitrogen atmosphere. The resulting mixture was stirred at 60 °C for 15 min and then DBU was added (780 μ L, 5.20 mmol). The resulting mixture was stirred at 60 °C overnight under nitrogen atmosphere. After cooling, water (1 mL) and MeONa (280 mg, 5.20 mmol) were added and the resulting mixture was stirred for 1 h at RT. 1 M HCl was then added and the mixture was extracted with EtOAc twice. The combined

organic extracts were dried over anhydrous MgSO_4 , filtered and concentrated. The residue was purified by silica gel column chromatography (DCM/MeOH 99:1 to 98:2) to afford the desired compound as a white powder (123 mg, 52%).

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 4.40–4.37 (m, 1H), 4.24 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 4.07 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 2.33–2.01 (m, 4H), 1.95–1.77 (m, 3H), 1.69–1.63 (m, 2H), 1.54–1.46 (m, 1H).

2,5-dioxopyrrolidin-1-yl 2-(cyclooct-2-yn-1-yloxy)acetate (15)



$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_5$
 $M = 279.29$ g/mol

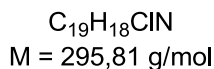
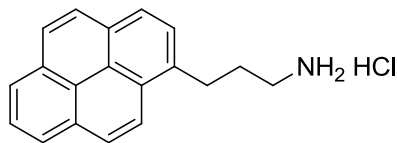
To a solution of 2-(cyclooct-2-yn-1-yloxy)acetic acid **14** (20.0 mg, 0.11 mmol) in dry dichloromethane (4 mL) was added EDCI (23.2 mg, 0.12 mmol) and NHS (14.0 mg, 0.12 mmol) under nitrogen atmosphere. The resulting mixture was stirred at RT overnight under nitrogen and protected from light. The solution was then diluted with dichloromethane (10 mL) and washed with water (10 mL) and brine (10 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous MgSO_4 , filtrated and concentrated to give the desired compound as a colorless oil (31 mg, quant).

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 4.54 (d, $J = 17.2$ Hz, 1H), 4.44–4.39 (m, 2H), 2.85 (s, 4H), 2.31–2.02 (m, 4H), 1.96–1.46 (m, 6H).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 168.6 (2C), 165.8, 102.3, 90.7, 73.4, 63.8, 42.1, 34.2, 29.5, 26.0, 25.2 (2C), 20.6.

FTIR ν (cm^{-1}) 2929, 2362, 1820, 1786, 1739, 1430, 1356, 1204, 1079, 888, 811, 647.

3-(pyren-1-yl)propan-1-amine hydrochloride (**17**)

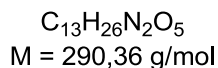
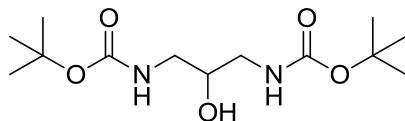


To a solution of 4-(pyren-1-yl)butanoic acid **16** (980 mg, 3.4 mmol) and triethylamine (458 μL , 3.4 mmol) in dry toluene (25 mL) was added diphenylphosphoryl azide (935 mg, 3.4 mmol) under nitrogen. The resulting mixture was heated to reflux for 2 h following by the addition of 1 M HCl (20 mL). The solution was then stirred overnight at RT under nitrogen atmosphere. 2 M NaOH was then added until the mixture reached pH 13. The solution was extracted with DCM, dried over anhydrous MgSO_4 , filtered and evaporated. The residue was dissolved in DCM and 2 M HCl in ether was added until the end of the precipitation. The precipitate was then washed with ether to afford the desired compound as a yellow powder (778 mg, 77%).

^1H NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm) 8.41–7.95 (m, 9H), 3.76 (s, 2H), 3.40 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 2.95–2.91 (m, 2H), 2.08 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm) 136.0, 131.3–123.9 (15C), 39.0, 30.0, 29.6.

Di-*tert*-butyl (2-hydroxypropane-1,3-diyl)dicarbamate (**19**)

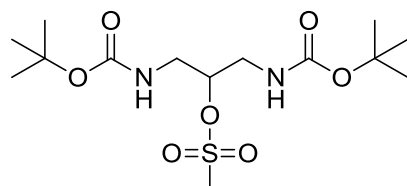


To a solution of 1,3-diaminopropan-2-ol **18** (3.10 g, 34.4 mmol) and NaOH (3.17 g, 79.2 mmol) in 90 mL of THF and 45 mL of water at 0 °C was added di-*tert*-butyl dicarbonate (15.90 g, 72.9 mmol) in portions. The reaction mixture was warmed up to RT and stirred overnight. To this mixture was added 100 mL of EtOAc. The layers were separated and the aqueous layer was extracted twice with EtOAc. The combined organic extracts were dried with anhydrous MgSO_4 , filtered and concentrated. The product was purified by silica gel column chromatography (DCM/MeOH 98:2 to 95:5) and isolated as a white solid (3,71 g, 37%).

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 5.12 (br s, 2H), 3.75–3.71 (m, 1H), 3.64 (m, 1H), 3.29–3.12 (m, 4H), 1.44 (s, 18H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 155.8 (2C), 79.6 (2C), 70.3, 41.5 (2C), 28.2 (6C).

***N,N'*-Di-*tert*-*boc*-2-methanesulfonyl-1,3-diaminopropane (20)**



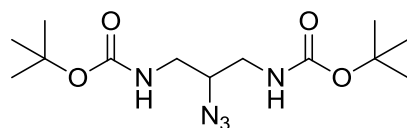
C₁₄H₂₈N₂O₇S
M = 368,45 g/mol

To a solution of di-*tert*-butyl (2-hydroxypropane-1,3-diyl)dicarbamate **19** (2.00 g, 6.9 mmol) in DCM (50 mL) was added Et₃N (1.01 g, 10 mmol) under nitrogen atmosphere. Then the mixture was cooled to 0 °C and methanesulfonyl chloride (1.58 g, 13.8 mmol) was added dropwise. The temperature of the mixture is then allowed to rise to RT, and the mixture was stirred for 2 h. Next, a further 2 equivalents of methanesulfonyl chloride (1.58 g, 13.8 mmol) was added to the mixture precooled to 0 °C. The mixture was stirred at room temperature for 18 h and then washed with saturated aqueous NaHCO₃ solution (5 × 30 ml), and the organic phase was dried over anhydrous MgSO₄ and concentrated under reduced pressure to give the desired compound as a white powder (2.53 g, 99%).

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 5.19 (br s, 2H), 4.67 (s, 1H), 3.49–3.46 (m, 2H), 3.33–3.29 (m, 2H), 3.09 (s, 3H), 1.43 (s, 18H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 155.8 (2C), 79.6 (2C), 78.3, 41.5 (2C), 38.2, 28.2 (6C).

Di-*tert*-butyl (2-azidopropane-1,3-diyl)dicarbamate (21)



C₁₃H₂₅N₅O₄
M = 315.37 g/mol

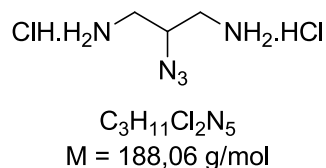
To a solution of *N,N'*-Di-*tert*-*boc*-2-methanesulfonyl-1,3-diaminopropane **20** (2.10 g, 5.7 mmol) in dry DMF (5 mL) was added a suspension of sodium azide (1.50 g, 23 mmol) in dry DMF (5 mL).

The resulting mixture was heated to 85 °C during 18 h. The mixture was then cooling down to RT and water (50 mL) was added. The solution was extracted with dichloromethane (3 × 50 mL) and the organic phase was washed with water twice. The combined organic extracts were then dried over anhydrous MgSO₄, filtered and concentrated to afford the clean product as a yellow oil (1.72 g, 96%).

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 5.09 (s, 2H), 3.66–3.63 (m, 1H), 3.37–3.34 (m, 2H), 3.17–3.13 (m, 2H), 1.44 (s, 18H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 156.1 (2C), 79.8 (2C), 40.7, 31.4 (2C), 28.3 (6C).

2-Azidopropane-1,3-diamine dihydrochloride (**22**)

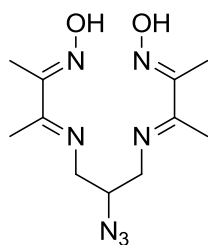


HCl gas was bubbled into a solution of di-*tert*-butyl (2-azidopropane-1,3-diyl)dicarbamate **21** (1.88 g, 5.9 mmol) in dry dichloromethane (40 mL) for 2 h at 0 °C. A white precipitate was formed and collected by filtration. The precipitate was washed with diethyl ether and dried in vacuum to afford the desired compound as a white solid (940 mg, 84%).

¹H NMR (D₂O) δ (ppm) 4.28–4.22 (m, 1H), 3.34 (dd, *J* = 3.6 Hz, *J* = 13.2 Hz, 2H), 3.12 (dd, *J* = 9.2 Hz, *J* = 13.6 Hz, 2H).

¹³C NMR (D₂O) δ (ppm) 56.9, 40.4 (2C).

(2E,2'E,3E,3'E)-3-((2-azido-3-((E)-((E)-3-(hydroxyimino)butan-2-ylidene)amino)propyl)imino)butan-2-one oxime (24)



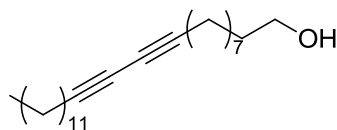
$C_{11}H_{19}N_7O_2$
 $M = 281,31 \text{ g/mol}$

To a solution of 2-azidopropane-1,3-diamine dihydrochloride **22** (2.00 g, 0.0106 mol) and 2,3-butanedione monoxime **23** (2.20 g, 0.0213 mol) in *i*Pr₂O/H₂O (250 mL, 4:1) was added NaHCO₃ (1.96 g, 0.0233 mol). The resulting mixture was heated to reflux using a Dean-Stark apparatus overnight. The hot mixture was then filtered and evaporated. The residue was dissolved in diethyl ether and stirred for 2 h at RT. The solution was then filtered and evaporated. The residue was dissolved in the minimum amount of EtOAc (4 mL/g) and addition of pentane led to the precipitation of the pure compound as a white solid (1.25 g, 42%).

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm) 11.53 (s, 2H), 4.04–3.98 (m, 1H), 3.67–3.53 (m, 4H), 2.00 (s, 6H), 1.92 (s, 6H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm) 165.9 (2C), 156.7 (2C), 63.3, 53.9 (2C), 13.9 (2C), 9.3 (2C).

Pentacosa-10, 12-diyn-1-ol (26)



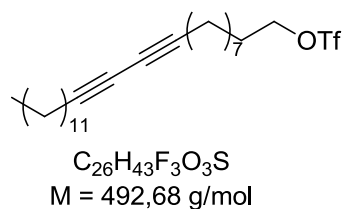
$C_{25}H_{44}O$
 $M = 360,62 \text{ g/mol}$

To a solution of pentacosa-10, 12-diynoic acid **25** (1.0 g, 2.70 mmol) in diethyl ether at 0 °C was added lithium aluminum hydride (205 mg, 5.40 mmol) under N₂. After stirring 1.5 h at RT, 200 μ L of 15 % sodium hydroxide was added, followed by 600 μ L of water. The resulting pink precipitate was filtered off on Celite[®]. The filtrate was dried with anhydrous MgSO₄ and concentrated to give the desired compound as a white solid (910 mg, 94%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 3.63 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 2.23 (t, J = 7.0 Hz, 4H), 1.57–1.50 (m, 6H), 1.47–1.25 (m, 28H), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 77.5, 77.4, 65.2, 65.1, 63.0, 32.7, 31.9, 29.6–28.3 (13C), 25.7, 22.6, 19.1 (2C), 14.1.

Pentacosa-10,12-diyn-1-yl trifluoromethanesulfonate (27)

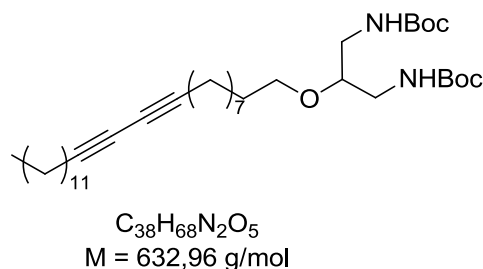


To a solution of pyridine (1.4 g, 17.7 mmol) in dry dichloromethane (4 mL) was added dropwise trifluoromethanesulfonic anhydride (5.0 g, 17.7 mmol) under nitrogen atmosphere. To this mixture was added a solution of pentacosa-10,12-diyn-1-ol **26** (4.56g, 12.7 mmol) in dry dichloromethane (30 mL). The resulting mixture was then stirred for 2 h at RT under nitrogen atmosphere. The reaction was quenched with water (50 mL) and extracted with dichloromethane (3 \times 50 mL). The combined organic extracts were then dried over anhydrous MgSO_4 , filtered and concentrated to give the desired compound as a black solid (6.23 g, 99%).

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 4.53 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.23 (t, J = 6.8 Hz, 4H), 1.83 (quint, J = 7.1 Hz, 2H), 1.51 (quint, J = 7.2 Hz, 2H), 1.43–1.25 (m, 30H), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 118.6 (d, J = 318 Hz), 77.7, 77.6, 77.2, 65.3, 65.1, 31.9, 29.6–28.2 (14C), 25.0, 22.6, 19.1 (2C), 14.1.

Di-tert-butyl (2-(pentacosa-10,12-diyn-1-yloxy)propane-1,3-diyl)dicarbamate (29)



To a solution of pentacosa-10,12-diyn-1-yl trifluoromethanesulfonate **27** (2.0 g, 4.00 mmol) in dry THF (15 mL) was added di-tert-butyl (2-hydroxypropane-1,3-diyl)dicarbamate **19** (1.0 g, 3.45

mmol) and NaH (99 mg, 4.14 mmol). The resulting mixture was stirred overnight at RT under nitrogen atmosphere. The reaction was quenched with water and extracted with dichloromethane thrice. The combined organic extracts were dried over anhydrous MgSO_4 , filtered and concentrated. The residue was purified by silica gel column chromatography (EtOAc/cyclohexane 0:100 to 20:80) to afford the desired compound as a pale yellow oil (1.54g, 70%).

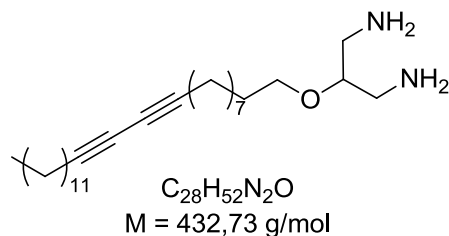
^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 4.99 (br s, 2H), 3.49 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.39–3.35 (m, 3H), 3.07–3.05 (m, 2H), 2.24 (t, J = 6.8 Hz, 4H), 1.52–1.24 (m, 52H), 0.88 (t, J = 6.6 Hz, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 156.3 (2C), 79.3 (2C), 77.5, 77.4, 69.7, 65.2, 65.1, 40.4 (2C), 31.9, 29.9–28.3 (21C), 26.0, 22.6, 19.1 (2C), 14.1.

FTIR ν (cm^{-1}) 3362, 2928, 2856, 1707, 1510, 1460, 1387, 1365, 1251, 1170, 1117.

MS (ESI) calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_5\text{Na}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$): 655.50; found 655.

2-(Pentacosa-10,12-diyn-1-yloxy)propane-1,3-diamine (30)



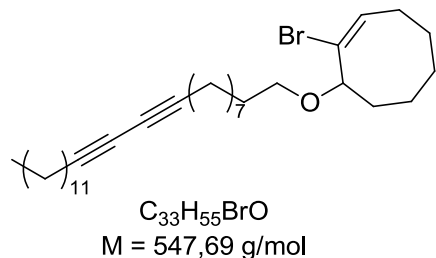
Di-tert-butyl (2-(pentacosa-10,12-diyn-1-yloxy)propane-1,3-diyl)dicarbamate **29** (633 mg, 1.00 mmol) was dissolved in 20 mL of 2 M HCl in ether. The resulting mixture was stirred at RT for 18 h. The solution was then concentrated and the residue dissolved in ether and concentrated again. To obtain the free base, product was dissolved in NaHCO_3 saturated aqueous solution and extracted thrice with dichloromethane (425 mg, quant.).

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm) 8.16 (s, 4H), 3.80 (t, J = 4.6 Hz, 1H), 3.47 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 3.07–2.91 (m, 4H), 2.25 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 1.53–1.22 (m, 34H), 0.83 (t, J = 6.8 Hz, 3H).

^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm) 78.4 (2C), 72.6, 69.9, 65.7 (2C), 31.7, 29.5–28.1 (16C), 25.7, 22.5, 18.7 (2C), 14.4.

MS (ESI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{O}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 433.41; found 434.

1-Bromo-8-(pentacosa-10,12-diyn-1-yloxy)cyclooct-1-ene (**32**)



Silver perchlorate (414 mg, 2.00 mmol) was added portionwise to a solution of pentacosa-10,12-diyn-1-ol **26** (1.0 g, 2.78 mmol) and 8,8-dibromobicyclo[5.1.0]octane **11** (268 mg, 1.00 mmol) in anhydrous toluene (2 mL) under nitrogen atmosphere. The reaction vessel was protected from light by use of aluminium foil. The reaction mixture was stirred at room temperature for 2.5 h, after which time the silver salts were removed by filtration on Celite® and the residue was purified straight away by silica gel column chromatography (DCM/cyclohexane 20:80) to afford the desired compound as a white solid (300 mg, 52%).

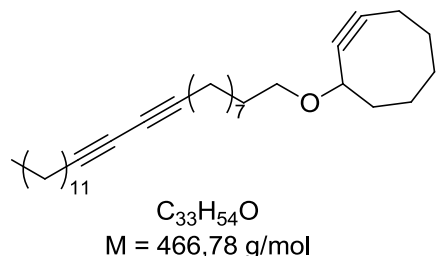
1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) 6.17 (dd, $J = 12.0, 4.4$ Hz, 1H), 3.83 (dd, $J = 10.0, 4.8$ Hz, 1H), 3.54–3.48 (m, 1H), 3.29–3.23 (m, 1H), 2.74 (qd, $J = 11.9, 5.2$ Hz, 1H), 2.31–2.22 (m, 5H), 2.06–1.84 (m, 4H), 1.75–1.26 (m, 38H), 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) 133.7, 130.9, 84.9, 77.5, 77.2, 68.9, 65.2 (2C), 39.6, 36.4, 33.2, 31.9, 29.6–26.2 (17C), 22.6, 19.2 (2C), 14.1.

FTIR ν (cm^{-1}) 2927, 2854, 1630, 1452, 1346, 1281, 1126, 1088, 943, 870, 719.

MS (ESI) calcd for $C_{33}H_{55}BrO$ ($[M+H]^+$): 546.34; found 547.1.

3-(pentacosa-10,12-diyn-1-yloxy)cyclooct-1-yne (**33**)



To a solution of 1-bromo-8-(pentacosa-10,12-diyn-1-yloxy)cyclooct-1-ene **32** (100 mg, 0.18 mmol) in *tert*-butanol (3 mL) was added potassium *tert*-butoxide (143 mg, 1.28 mmol) under

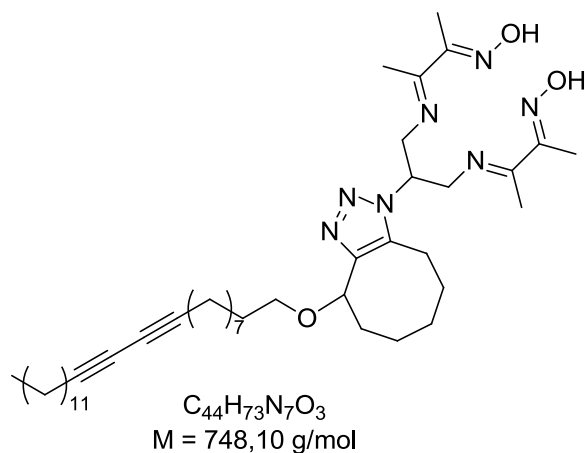
nitrogen. The resulting mixture was stirred overnight at 65 °C under nitrogen atmosphere. 1 M HCl (5 mL) was added and the mixture was extracted with dichloromethane (10 mL) thrice. The organic layer was then washed with water, dried over anhydrous MgSO₄, filtered and concentrated. The residue was then purified by silica gel column chromatography (DCM/cyclohexane 20:80) to afford the desired compound as a white solid (46.2 mg, 55%).

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 4.17–4.13 (m, 1H), 3.57–3.50 (m, 1H), 3.32–3.27 (m, 1H), 2.30–2.08 (m, 6H), 1.97–1.90 (m, 2H), 1.88–1.78 (m, 2H), 1.73–1.25 (m, 38H), 0.88 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 99.5, 93.3, 77.6, 77.2, 72.3, 69.5, 65.2 (2C), 42.4, 34.3, 31.9, 29.8–28.3 (16C), 26.4, 22.7, 20.7, 19.2 (2C), 14.1.

FTIR ν (cm⁻¹) 4314, 2926, 2854, 2155, 1460, 1329, 1099, 1069, 742.

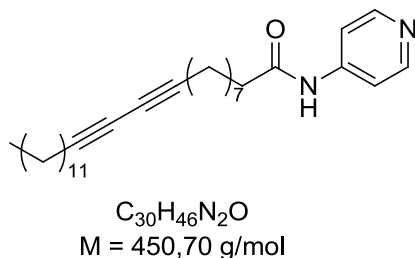
(2E,2'E,3E,3'E)-3-((3-((E)-((E)-3-(hydroxyimino)butan-2-ylidene)amino)-2-(4-(pentacosa-10,12-diyn-1-yloxy)-4,5,6,7,8,9-hexahydro-1H-cycloocta[d][1,2,3]triazol-1-yl)propyl)imino)butan-2-one oxime (34)



A solution of 3-(pentacosa-10,12-diyn-1-yloxy)cyclooct-1-yne **33** (80 mg, 0.17 mmol) and (2E,2'E,3E,3'E)-3-((2-azido-3-((E)-((E)-3-(hydroxyimino)butan-2-ylidene)amino)propyl)imino)butan-2-one oxime **24** (50 mg, 0.17 mmol) in a mixture of dichloromethane/acetonitrile (2 mL, 1:1) was stirred at RT overnight under nitrogen atmosphere. The solvent was then evaporated. The product was used without further purification.

MS (ESI) calcd for C₄₄H₇₄N₇O₃ ([M+H]⁺): 747.58; found 748.6.

N-(pyridin-4-yl)pentacosa-10,12-diynamide (35)



To a solution of EDCI (650 mg, 3.40 mmol) and DMAP (453 mg, 3.74 mmol) in dry dichloromethane (10 mL) was added pentacosa-10,12-diynoic acid **25** (1.00 g, 2.67 mmol) and then pyridin-4-amine (302 mg, 3.20 mmol) at 0 °C. The mixture was then stirred overnight at RT under nitrogen atmosphere. 1 M NaOH (10 mL) was then added and the mixture was extracted with dichloromethane (15 mL) thrice. The organic layer was then washed with water, dried over anhydrous $MgSO_4$, filtered and concentrated. The residue was then purified by silica gel column chromatography (DCM/MeOH 98:2 to 95:5) to afford the desired compound as a white solid (1.01 g, 84%).

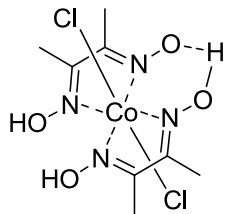
1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) 8.49 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H), 7.48 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H), 2.39 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.23 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H), 1.78 (br s, 1H), 1.72 (q, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.54–1.47 (m, 4H), 1.36–1.25 (m, 26H), 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) 172.4, 150.4 (2C), 145.5, 113.5 (2C), 77.7, 77.4, 65.3, 65.2, 37.6, 31.9, 29.6–28.2 (13C), 25.2, 22.6, 19.1 (2C), 14.1.

FTIR ν (cm^{-1}) 2919, 2849, 1703, 1686, 1592, 1514, 1466, 1328, 1160, 824, 720.

MS (ESI) calcd for $C_{30}H_{47}N_2O$ ($[M+H]^+$): 451.36; found 451.

Co(dmgh)(dmgh₂)Cl₂ (36)



C₈H₁₄Cl₂CoN₄O₄
M = 360,06 g/mol

To a solution of CoCl₂·6H₂O (5.0 g, 21.00 mmol) in acetone (150 mL) was added dimethylglyoxime (4.9 g, 42.20 mmol). The mixture was stirred 15 min and filtered to remove insoluble impurities. The filtrate was then kept for 2 days in an erlenmeyer and the green crystals were recovered by filtration and washed with cold acetone (5.2 g, 69%).

¹H NMR (D₂O) δ (ppm) 2.62 (s, 6H), 2.55 (s, 6H).

¹³C NMR (D₂O) δ (ppm) 158.6 (2C), 157.4 (2C), 13.1 (2C), 13.0 (2C).

MS (ESI) calcd for C₈H₁₄Cl₂CoN₄O₄ ([M]⁺): 358.97; found 359.

2. Partie B

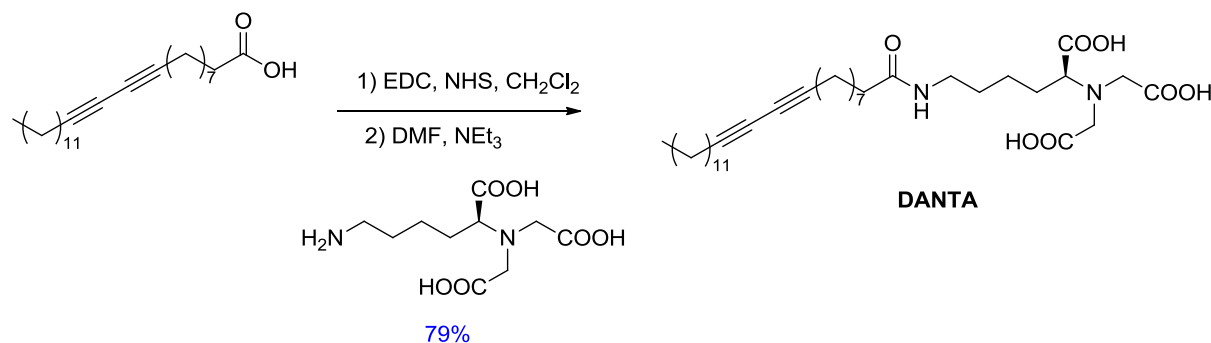
A part of the experiments were done at the Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Bombay (IITB) in the I.N.N. Namboothiri team.

Synthesis and characterization of carbon nanotubes

The synthesis of the carbon nanotubes was done by Haiyan Li at the Xiamen University, China.

Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were prepared by catalytic decomposition of methane on a Ni–Mg–O catalyst according to the previously reported method.^[293] Raw MWCNTs were purified by treatment with 8 M HNO₃ for 12 h under refluxing conditions. After several washing with deionized water and drying at 373 K in a vacuum oven, purified MWCNTs were obtained with open-ends. The nanotubes are highly uniform in diameter along the tube length with outer diameters between 10–50 nm and lengths in the 10–100 μm range. Carbon nanotubes are the only carbonaceous species in the purified sample. However trace amounts of the catalyst were detected by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) using a Thermo Electron IRIS Intrepid XSP spectrometer. The samples underwent calcination at 750 °C for 6 h before they were dissolved in concentrated HNO₃, diluted with deionized water to final concentration $[\text{Ni/Mg}] = 20 \mu\text{g mL}^{-1}$, and analyzed by ICP-AES. The nickel and manganese content are respectively 0.24% and 0.05% mass percentage.

Synthesis of DANTA



Pentacos-10,12-diynoic acid (5 g, 13.4 mmol), 3-(ethyliminomethyleneamino)-*N,N*-dimethylpropan-1-amine (3.1 g, 20.1 mmol) and *N*-hydroxysuccinimide (2.8 g, 24.1 mmol) were solubilized in 250 mL of anhydrous CH_2Cl_2 . The solution was stirred at RT for 12 h under N_2 and quenched with H_2O . The aqueous phase was extracted twice with CH_2Cl_2 and the organic phases were collected, dried and concentrated under vacuum. The obtained white solid was

dissolved in DMF (250 mL) and added to a solution of N_α, N_α -bis(carboxymethyl)-L-lysine (4.2 g, 16.0 mmol) and NEt_3 (13 mL, 96.5 mmol) in DMF (500 mL + sufficient amount of water to induce solubilization). The solution was stirred at RT for 12 h following which it was concentrated under *vacuum*, taken into H_2O , and acidified with 37% HCl. The solid was then filtered off, washed with water and dried overnight under vacuum (6.3 g, 76%).

1H NMR (DMSO- d_6) δ (ppm) 7.68 (t, J = 5.6 Hz, 1H), 3.50–3.39 (t, J = 17.6 Hz, 4H), 3.35 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 2.97 (m, 2H), 2.24 (t, J = 6.8 Hz, 4H), 2.00 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 1.60–1.10 (m, 38H), 0.82 (t, J = 6.8 Hz, 3H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ (ppm) 174.3, 173.6 (2C), 172.2, 78.0 (2C), 65.7, 64.7 (2C), 53.7 (2C), 38.6, 35.8, 31.7–28.0 (16C), 25.7, 23.5, 22.5, 18.7 (2C), 14.3.

FTIR ν (cm^{-1}) 3323, 2925, 2853, 1929, 1732, 1645, 1546, 1464, 1425, 1256, 983, 892, 720.

HRMS (ESI) calcd for $C_{35}H_{57}N_2O_7$ ($[M-H]^+$) 617.4166; found 617.4165.

Synthesis of AuNP/CNT hybrids

Self-assembly and polymerization of the amphiphile on the CNT

DANTA (20 mg) was dissolved in 25 mM Tris aqueous buffer (2 mL, pH 8) before MWCNTs (50 mg) were added. After 10 min of sonication with an ultra-sonic probe (5 min, 300 ms pulses per second, 25 W output power) a stable suspension was obtained and transferred into two 1.5 mL Eppendorf[®] tubes and centrifuged at $5000 \times g$ for 3 min to remove amorphous carbon. The supernatants were collected and centrifuged at $11000 \times g$ for 45 min to separate the DANTA-decorated nanotubes from amphiphile in excess. The supernatant was discarded while the pellets were resuspended in fresh Tris-buffer and centrifuged again at $11000 \times g$ for 45 min. The final pellets were resuspended in 1.5 mL of buffer and submitted to UV irradiation (254 nm) for 8 h to polymerize the diacetylene groups and yield stabilized nanoring assemblies. Polymerization reinforces the cohesion of the amphiphile on the surface of the nanotube and leads to more robust assemblies.

Assembly of the second layer on the nanoring-coated nanotubes

After polymerization, the Tris-buffer volume is adjusted to 1.5 mL and the suspension was stirred in the presence of PDADMAC (700 μ L of a 20% water solution) for 1 h to permit the formation of the two-layer assembly. Polymer in excess was removed by centrifugation at $11000 \times g$ for 30 min and the pellets were resuspended in 2 mL of Tris-buffer. This operation was repeated twice with Tris-buffer and two more times with pure water. The final pellets were resuspended in 1 mL of water and split in 20 equal parts in separate Eppendorf[®] tubes.

Synthesis of gold nanoparticles

Au nanoparticles were synthesized according to a procedure that was inspired by the work of Baiker *et al.*^[253] To ultrapure water (42.5 mL) was added NaOH (1.5 mL of a 0.2 M solution) followed by tetrahydroxymethylphosphonium chloride (THPC, 1 mL of a 0.8 % aqueous solution). After 2 min of agitation, HAuCl₄ (5 mL of a 0.01 M aqueous solution) was added and the mixture turned brownorange within a few seconds.

Assembly of gold nanoparticles

To each Eppendorf[®] tube containing the MWCNT/DANTA/PDADMAC hybrid was added freshly prepared gold nanoparticles (1 mL of the 1 mM colloid suspension described above) and the mixture was left at RT with 1 min vortex-stirring every 30 min (4 h). The suspension was then centrifuged at $3000 \times g$ for 5 min and the nearly colorless supernatant was discarded and replaced with 1 mL of fresh gold colloid suspension. The same process was repeated two more times to ensure optimal loading of the tubes with AuNP. The obtained pellets were washed 3 times by centrifugation/redispersion in water. The 20 pellets were combined and redispersed in 4 mL of water to yield the AuCNT suspension that was used for all catalysis experiments.

Synthesis of PdNP/CNT hybrids

The two first steps (*Self-assembly and polymerization of the amphiphile on the CNT and Assembly of the second layer on the nanoring-coated nanotubes*) are the same as above.

Synthesis of palladium nanoparticles

Pd nanoparticles were synthesized according to a procedure that was inspired by the work of Quiros *et al.*^[197] Briefly, $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (98 mg, 0.38 mmol) and dimethyldidodecylammonium bromide (693 mg, 1.5 mmol) were dissolved in anhydrous THF (60 mL), under N_2 atmosphere. The mixture was stirred at room temperature until apparition of a light orange color. A 1 M solution of lithium triethylborohydride in THF (1.2 mL) was then added, leading to the formation of a dark brown PdNP colloid.

Assembly of palladium nanoparticles

To each Eppendorf[®] tube containing the MWCNT/DANTA/PDADMAC hybrid, freshly prepared palladium nanoparticles (1 mL of the 6 mM colloid described above) were added and the mixture was left to stand at room temperature with 1 min vortex-stirring every 30 min (4 h). The suspension was then centrifuged at $3000 \times g$ for 5 min and the nearly colorless supernatant was discarded and replaced with fresh PdNP colloid suspension (1 mL). The same process was repeated two more times to ensure optimal loading of the tubes with PdNPs. The obtained pellets were washed 3 times by centrifugation/redispersion in water. All pellets were combined and redispersed in 12 mL of water to yield the PdCNT suspension that was used for catalysis experiments. It should be noted that when the PdNP colloid is exposed to air, rapid sintering is observed, but once the particles are deposited on the multi-layer assembly, manipulation under ambient atmosphere is no longer an issue.

Synthesis of RhNP/CNT hybrids

The two first steps (*Self-assembly and polymerization of the amphiphile on the CNT and Assembly of the second layer on the nanoring-coated nanotubes*) are the same as above.

Synthesis of rhodium nanoparticles

The synthesis of Rh particles was carried out following a protocol described by Wang et al.^[233] Briefly, a solution of $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (79.0 mg, 0.30 mmol) in water (5 mL) was added to ethylene glycol (100 mL). An aqueous solution of 0.5 M NaOH (5 mL) was added to the stirred mixture and the reaction was heated at 160 °C. After 3 h, a stable transparent brown homogeneous solution of RhNPs was formed.

Assembly of rhodium nanoparticles

To each Eppendorf® tube containing the MWCNT/DANTA/PDADMAC hybrid, freshly prepared rhodium nanoparticles (1 mL of the ca. 3 mM colloid described above) were added and the mixture was left to stand at room temperature with 1 min vortex-stirring every 30 min (4 h). The suspension was then centrifuged at $3000 \times g$ for 5 min and the nearly colorless supernatant was discarded and replaced with fresh RhNP colloid suspension (1 mL). The same process was repeated four more times to ensure optimal loading of the tubes with RhNPs. The obtained pellets were washed 3 times by centrifugation/redispersion in water. All pellets were combined and redispersed in 12 mL of water to yield the RhCNT suspension that was used for catalysis experiments.

Characterization and loading measurements of MNP/CNT nanohybrid (M = Au, Pd, Rh)

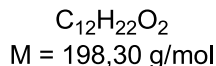
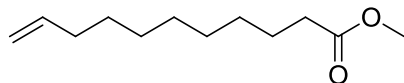
Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

ICP-MS measurements were done by Valérie Geertsens at CEA Saclay.

Samples were mineralized at RT for 16 h using *aqua regia*. Subsequently, they were diluted 1000 times by ultrapure water, then 100 times by 2% HCl and injected *via* a peristaltic pump equipped with Tygon tubing at $100 \mu\text{L min}^{-1}$ flow rate. Nebulisation of samples was performed by means of a slurry nebulizer. A quadrupole ICPMS (X series, Thermo Elemental) was used as elemental detector. ICP conditions were the following: nebulisation gas flow rate: 1 L min^{-1} , dilution gas flow rate: 0.1 L min^{-1} , plasma gas flow rate: 15 L min^{-1} , auxiliary gas flow rate: 1 L min^{-1} . Plasma power was set to 1550 W. Other parameters were adjusted to both maximize the

analyte signal and minimize oxide and doubly charged ions formation. Quantification of gold, palladium and rhodium were performed at $m/z = 197$; $m/z = 106$; $m/z = 103$ respectively using external standards. Between analyses, the system was rinsed for 3 min with 2% HCl and a blank was injected to control the absence of any memory effect.

Methyl undec-10-enoate (39b)

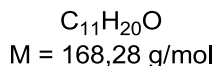
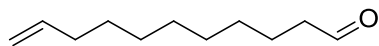


To a stirred solution of 10-undecenoic acid **39c** (920 mg, 5.0 mmol) in methanol (10 mL) was added 5 drops of sulphuric acid. The resulting mixture was heated to reflux for 5 h. Then, the mixture was allowed to cool to RT and evaporated. The residue was dissolved in EtOAc and washed with water three times. The combined organic extracts were dried over anhydrous Na_2SO_4 , filtered and evaporated to give the desired ester as a pale yellow oil (932 mg, 94%).

1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) 5.84–5.74 (m, 1H), 5.00–4.89 (m, 2H), 3.65 (s, 3H), 2.28 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 2.05–1.99 (m, 2H), 1.62–1.56 (m, 2H), 1.37–1.32 (m, 2H), 1.36–1.24 (m, 8H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) 174.5, 139.3, 114.3, 51.6, 34.3, 34.0, 29.43, 29.35, 29.28, 29.2, 29.0, 25.1.

10-Undecanal (39d)

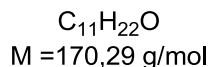
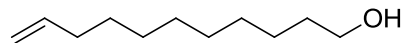


To a stirred solution of IBX (168 mg, 0.6 mmol) in DMSO (0.6 mL) was added 10-undecenol **39e**. The resulting mixture was stirred at RT overnight. Diethyl ether was then added and the solution was filtered and washed with water (6 x 8 mL). The combined organic extracts were then dried over anhydrous Na_2SO_4 , filtered and evaporated. The residue was purified by silica gel column chromatography (petroleum ether/EtOAc 98:2) to afford the desired aldehyde as a colorless oil (46mg, 91%).

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 9.76 (t, J = 1.3 Hz, 1H), 5.84–5.76 (m, 1H), 5.00–4.91 (m, 2H), 2.42 (dt, J = 1.9 Hz, J = 7.4 Hz, 2H), 2.05–2.01 (m, 2H), 1.65–1.59 (m, 4H), 1.39–1.25 (m, 8H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 203.2, 139.3, 114.4, 44.1, 34.0, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 22.2.

10-Undecenol (39e)

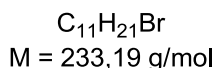
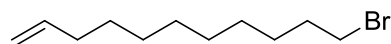


To solution of 10-undecenoic acid **39c** (920 mg, 5.0 mmol) in anhydrous THF was added portionwise LiAlH_4 (340 mg, 10.0 mmol) at 0 °C under N_2 atmosphere. The resulting mixture was stirred for 4 h at RT under N_2 atmosphere following by the addition of 15% aqueous solution of NaOH and water. The mixture was then filtered and evaporated. The solid was dissolved in Et_2O , washed with 1 M HCl solution. The combined organic layers were then dried over anhydrous Na_2SO_4 , filtered and evaporated to give the desired alcohol as colorless oil (810mg, 95%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 5.84–5.74 (m, 1H), 5.01–4.89 (m, 2H), 3.60 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 139.4, 114.3, 63.1, 33.9, 32.9, 30.5, 29.7, 29.6, 29.3, 29.1, 25.9.

11-bromoundec-1-ene (39f)

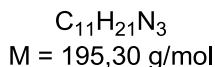
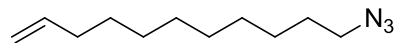


To a stirred solution of 10-undecenol **39e** (340 mg, 2.0 mmol) and CBr_4 (1.66 g, 5.0 mmol) in dry dichloromethane (20 mL) was added a solution of triphenylphosphine (1.3 g, 5.0 mmol) in dry dichloromethane (5 mL) at 0 °C. The resulting mixture was then stirred for 1 h at RT. Then the solution was evaporated and the residue was purified by silica gel column chromatography (petroleum ether/ EtOAc 99:1) to afford the desired compound as a colorless oil (405 mg, 87%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 5.86–5.76 (m, 1H), 5.02–4.91, 5.00–4.89 (m, 2H), 3.41 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.03 (q, $J = 5.3$ Hz, 2H), 1.85 (quint, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.56–1.34 (m, 12H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 139.4, 114.3, 34.2, 34.0, 33.0, 29.6(2C), 29.3, 29.1, 28.9, 28.4.

11-azidoundec-1-ene (39g)

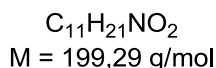
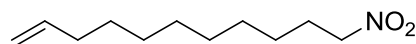


To a stirred solution of 11-bromoundec-1-ene **39f** (116 mg, 0.5 mmol) in DMSO (0.5 mL) was added sodium azide (40 mg, 0.6 mmol). The resulting mixture was stirred at RT overnight. Then the solution was diluted with diethyl ether and washed thrice with water. The combined organic extracts were then dried over anhydrous Na_2SO_4 , filtered and evaporated to give the desired azide as colorless oil (94 mg, 96%).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 5.85–5.76 (m, 1H), 5.01–4.92 (m, 2H), 3.25 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2.03 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.59 (quint, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.37–1.28 (m, 12H).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 139.3, 114.3, 51.6, 34.0, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 26.9.

11-Nitoundec-1-ene (39h)

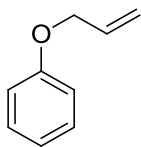


To a stirred solution of 11-bromoundec-1-ene **39f** (50.0 mg, 0.21 mmol) in DMSO (0.5 mL) was added NaNO_2 (35 mg, 0.5 mmol). The resulting mixture was stirred at RT for 24 h. Then the mixture was diluted with EtOAc and washed three times with water. The combined organic extracts were then dried over anhydrous Na_2SO_4 , filtered and evaporated. The residue was purified by silica gel column chromatography (petroleum ether/EtOAc 95:5) to afford the desired nitro compound as colorless oil (23 mg, 55%).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 5.83–5.78 (m, 1H), 5.01–4.92 (m, 2H), 4.37 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.06–1.99 (m, 4H), 1.66–1.55 (m, 2H), 1.40–1.25 (m, 10H).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 139.3, 114.4, 75.9, 34.0, 29.5, 29.4, 29.2, 29.1, 29.0, 27.6, 26.4.

(Allyloxy)benzene (39j)



$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$
 $M = 134,18 \text{ g/mol}$

To a stirred solution of phenol (1.88 g, 20.0 mmol) in acetone (60 mL) was added allyl bromide (3.0 g, 25.0 mmol), potassium carbonate (5.50 g, 40.0 mmol) and potassium iodide (300 mg, 2.0 mmol). The resulting mixture was refluxed overnight. The solution was then cooled to room temperature, filtered and evaporated to dryness. Then the solid was dissolved in diethyl ether (50 mL) and washed with brine and water. The combined organic extracts were then evaporated and the residue was purified by silica gel column chromatography (petroleum ether/EtOAc 97:3) to afford the desired compound as a colorless oil (1.96g, 73%).

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 7.37–7.31 (m, 2H), 7.02–6.97 (m, 3H), 6.14 (tdd, $J = 17.2, 10.5, 5.3$ Hz, 1H), 5.48 (dq, $J = 17.2, 1.6$ Hz, 1H), 5.34 (dq, $J = 10.5, 1.6$ Hz, 1H), 4.58 (dt, $J = 5.3, 1.6$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 158.7, 133.5 (2C), 129.6, 121.0, 117.7, 114.9 (2C), 68.8.

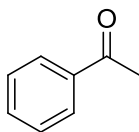
General procedure (1) for Tsuji-Wacker oxidation using PdNP/CNT:

The preparation of acetophenone **37a** is given as a representative example: to a mixture of THF/H₂O (0.5 mL, 4:1) was added 40 μ L (0,56 mol%) of a solution of PdNP/CNT at 14 mM and CuCl (0.5 mg, 0.005 mmol). Oxygen was bubbling into the resulting mixture for 15 min following by the addition of styrene **36a** (10.4 mg, 0.1 mmol). The solution was stirred at RT under oxygen atmosphere (balloon) until the reaction was completed (monitored by TLC). Then the mixture was diluted with water (2 mL) and extracted with EtOAc (3 \times 5 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous Na₂SO₄ and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (petroleum ether/EtOAc 90:10) to afford acetophenone **37a** as a colorless oil (11.2 mg, 93%).

General procedure (2) for Tsuji-Wacker oxidation using PdNP/CNT:

The preparation of 4-chloroacetophenone **37c** is given as a representative example: to a mixture of THF/H₂O (0.5 mL, 4:1) was added 40 μ L (0,56 mol%) of a solution of PdNP/CNT at 14 mM, CuCl (0.5 mg, 0.005 mmol) and 4-chlorostyrene **36c** (13.8 mg, 0.1 mmol). The solution was stirred at RT under air atmosphere until the reaction was completed (monitored by TLC). Then the mixture was diluted with water (2 mL) and extracted with EtOAc (3 \times 5 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous Na₂SO₄ and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (petroleum ether/EtOAc 90:10) to afford 4-chloroacetophenone **37c** as a colorless oil (14.9 mg, 89%).

Acetophenone (37a)



C₈H₈O

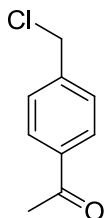
M = 120,15 g/mol

General procedure (1) with styrene **36a** (10.4 mg) afforded acetophenone **37a** as a colorless oil (11.2 mg, 93%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.95 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.55 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.45 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.59 (s, 3H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 198.3, 137.2, 133.2, 128.7 (2C), 128.4 (2C), 26.7.

4-(Chloromethyl)acetophenone (**37b**)



$\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}$

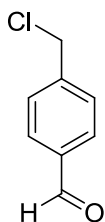
$M = 168,62 \text{ g/mol}$

General procedure (2) with 4-vinylbenzylchloride **36b** (15.2 mg) afforded 4-(chloromethyl)acetophenone **37b** as a colorless oil (14.9 mg, 89%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 7.95 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H), 7.49 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H), 4.62 (s, 2H), 2.61 (s, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 197.7, 142.6, 137.2, 129.4 (2C), 128.9 (2C), 45.5, 26.9.

4-(Chloromethyl)benzaldehyde (**38b**)



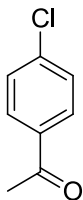
$\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}$

$M = 154,59 \text{ g/mol}$

General procedure (1) with 4-vinylbenzylchloride **36b** (15.2 mg) afforded 4-(chloromethyl)benzaldehyde **38b** as a white solid (4.8 mg, 31%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 10.0 (s, 1H), 7.88 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 2H), 7.56 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 2H), 4.63 (s, 2H).

4-Chloroacetophenone (37c)



$\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}$

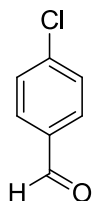
$M = 154,59 \text{ g/mol}$

General procedure (2) with 4-chlorostyrene **36c** (13.8 mg) afforded 4-chloroacetophenone **37c** as a colorless oil (13.7 mg, 89%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 7.87 (dt, $J = 8.6, 1.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.42 (dt, $J = 8.6, 1.8 \text{ Hz}$, 2H), 2.58 (s, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 197.0, 139.7, 135.6, 129.9 (2C), 129.0 (2C), 26.7.

4-Chlorobenzaldehyde (38c)



$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}$

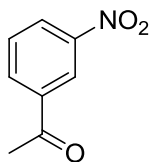
$M = 140,57 \text{ g/mol}$

General procedure (1) with 4-chlorostyrene **36c** (13.8 mg) afforded 4-chlorobenzaldehyde **38c** as a white solid (3.8 mg, 28%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 9.98 (s, 1H), 7.83 (dt, $J = 8.6, 2.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.51 (dt, $J = 8.6, 2.0 \text{ Hz}$, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 191.1, 141.2, 134.9, 129.7 (2C), 129.1 (2C).

3-Nitroacetophenone (37d)



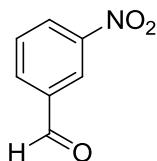
$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_3$
 $M = 165,15 \text{ g/mol}$

General procedure (2) with 3-nitrostyrene **36d** (15.0 mg) afforded 3-nitroacetophenone **37d** as a white powder (12.6 mg, 76%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 8.77–8.76 (m, 1H), 8.42 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H), 8.28 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H), 7.69 (t, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H), 2.69 (s, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 195.8, 148.4, 138.4, 133.9, 130.0, 127.6, 123.4, 26.6.

3-Nitrobenzaldehyde (38d)



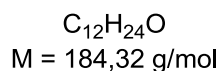
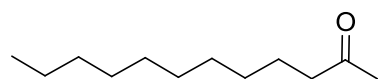
$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3$
 $M = 151,12 \text{ g/mol}$

General procedure (1) with 3-nitrostyrene **36d** (15.0 mg) afforded 3-nitrobenzaldehyde **38d** as a white solid (7.9 mg, 52%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 10.13 (s, 1H), 8.73 (t, $J = 1.6 \text{ Hz}$, 1H), 8.49 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H), 8.24 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H), 7.77 (t, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 189.6, 148.7, 137.3, 134.5, 130.3, 128.5, 124.5.

2-Dodecanone (40a)

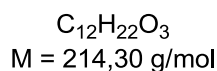
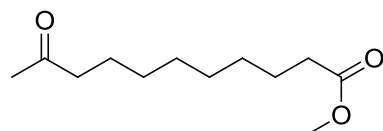


General procedure (1) with 1-dodecene **39a** (16,8 mg, 22 μL) afforded 2-dodecanone **40a** as a colorless oil (16.9 mg, 92%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 2.41 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 2.13 (s, 3H), 1.56–1.60 (m, 2H), 1.23–1.33 (m, 14H), 0.87 (t, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 209.7, 44.0, 32.1, 30.5, 29.9, 29.6, 29.5, 29.4, 29.1, 24.1, 22.8, 14.3.

Methyl 10-oxoundecanoate (40b)

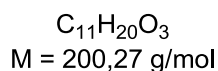
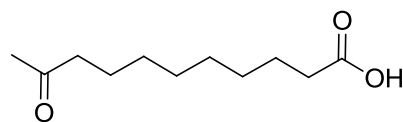


General procedure (1) with methyl undec-10-enoate **39b** (19.8 mg) afforded methyl 10-oxoundecanoate **40b** as a colorless oil (20.6 mg, 96% yield).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 3.64 (s, 3H), 2.39 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 2H), 2.27 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 2.11 (s, 3H), 1.61–1.51 (m, 4H), 1.29–1.22 (m, 8H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 209.5, 174.5, 51.6, 43.9, 34.2, 30.0, 29.3, 29.2 (3C), 25.0, 23.9.

10-Oxoundecanoic acid (40c)

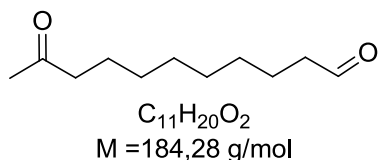


General procedure (1) with 10-undecenoic acid **39c** (18,4 mg, 20 μL) afforded 9-oxodecanoic acid **40c** as a colorless oil (18.5 mg, 92%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 2.41 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.36 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.13 (s, 3H), 1.64–1.54 (m, 4H), 1.31–1.24 (m, 8H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 209.6, 178.7, 43.9, 30.0, 29.9, 29.3, 29.24, 29.18, 29.1, 24.8, 24.0.

10-Oxoundecanal (40d)

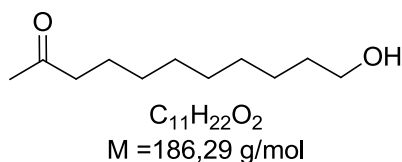


General procedure (1) with 10-undecanal **39d** (16.8 mg) afforded 11-oxoundecanal **40d** as a colorless oil (17.9 mg, 97%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 9.76 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H), 2.43–2.39 (m, 4H), 2.13 (s, 3H), 1.65–1.54 (m, 4H), 1.33–1.24 (m, 8H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 209.5, 203.1, 44.0, 43.9, 30.0, 29.3 (2C), 29.2 (2C), 23.9, 22.2.

11-Hydroxyundecan-2-one (40e)

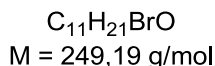
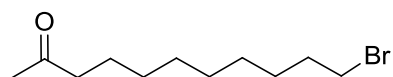


General procedure (1) with 10-undecenol **39e** (17.0 mg) afforded 11-hydroxyundecan-2-one **40e** as a colorless oil (17.4 mg, 93%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 3.62 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.40 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.12 (s, 3H), 1.74 (br s, 1H), 1.56–1.51 (m, 4H), 1.37–1.22 (m, 10H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 209.7, 63.2, 44.0, 32.9, 30.1, 29.6, 29.5; 29.5, 29.3, 25.9, 25.0.

11-Bromoundecan-2-one (40f)

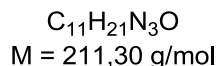
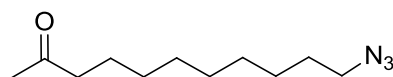


General procedure (1) with 11-bromoundec-1-ene **39f** (23.3 mg) afforded 11-bromoundecan-2-one **40f** as a colorless oil (23.2 mg, 93%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 3.40 (t, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 2H), 2.41 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 2H), 2.13 (s, 3H), 1.84 (quint, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 2H), 1.60–1.54 (m, 2H), 1.44–1.38 (m, 2H), 1.32–1.22 (m, 8H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 209.6, 44.0, 34.2, 33.0, 30.1, 29.44, 29.40, 29.3, 28.9, 28.3, 24.0.

11-Azidoundecan-2-one (40g)

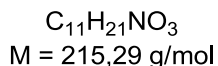
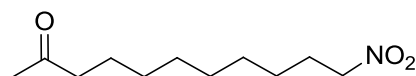


General procedure (1) with 11-azidoundec-1-ene **39g** (19.5 mg) afforded 11-azidoundecan-2-one **40g** as a colorless oil (20.1 mg, 95%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 3.24 (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 2H), 2.41 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 2H), 2.13 (s, 3H), 1.62–1.54 (m, 4H); 1.38–1.25 (m, 10H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 209.6, 51.6, 43.9, 30.0, 29.4 (2C), 29.3, 29.2, 29.0, 26.8, 24.0.

11-Nitroundecan-2-one (40h)

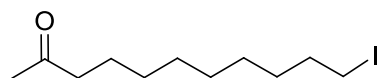


General procedure (1) with 11-nitoundec-1-ene **39h** (19.9 mg) afforded 11-nitroundecan-2-one **40h** as a colorless oil (20.3 mg, 94%).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 4.37 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.41 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H), 2.13 (t, 3H), 1.99 (quint, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.61–1.52 (m, 4H), 1.33–1.21 (m, 6H).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 209.5, 75.9, 43.9, 31.1, 29.9, 29.4, 29.2, 28.9, 27.6, 26.4, 23.9.

11-Iodoundecan-2-one (40i)



$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{IO}$
 $M = 296,19 \text{ g/mol}$

General procedure (1) with 11-iodoundec-1-ene **39i** (28.0 mg) afforded 11-iodoundecan-2-one **40i** as a colorless oil (28.1 mg, 93%).

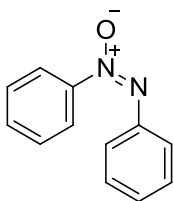
^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 3.18 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 2.41 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.13 (s, 3H), 1.81 (quint, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 1.59–1.54 (m, 2H), 1.39–1.22 (m, 10H).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 209.2, 43.7, 33.5, 33.0, 30.4, 29.8, 29.2, 29.1, 29.0, 28.4, 23.7.

General procedure (3) for the formation of azoxybenzenes using RhNP/CNT:

The preparation of 1,2-diphenyldiazene oxide **43a** is given as a representative example: to a solution of *N*-phenylhydroxylamine **42a** (21.8 mg, 0.2 mmol) in a mixture of CHCl₃/H₂O (1 mL, 3:1) was added 100 µL (0.25 mol%) of a solution of RhNP/CNT at 4.9 mM. The resulting mixture was stirred at RT under air for 12 h. Then the mixture was diluted with water (2 mL) and extracted with dichloromethane (3 × 5 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous Na₂SO₄ and concentrated to afford 1,2-diphenyldiazene oxide **43a** as a white powder (18.4 mg, 93%).

1,2-Diphenyldiazene oxide (43a)



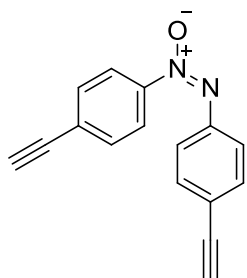
C₁₂H₁₀N₂O
M = 198,22 g/mol

General procedure (3) with *N*-phenylhydroxylamine **42a** (21.8 mg) afforded 1,2-diphenyldiazene oxide **43a** as a white powder (18.4 mg, 93%).

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 8.33–8.31 (m, 2H), 8.19–8.17 (m, 2H), 7.58–7.48 (m, 5H), 7.42–7.39 (m, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 148.3, 143.9, 131.6 (2C), 129.6, 128.8 (2C), 128.7, 125.5 (2C), 122.3 (2C).

1,2-bis(4-ethynylphenyl)diazene oxide (**43b**)



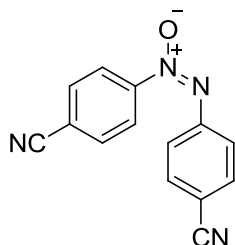
$C_{16}H_{10}N_2O$
M = 246,26 g/mol

General procedure (3) with *N*-(4-ethynylphenyl)hydroxylamine **42b** (23.6 mg) afforded 1,2-bis(4-ethynylphenyl)diazene oxide **43b** as a white powder (21.9 mg, 89%).

1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) 8.28 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.16 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.63 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.59 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 3.27 (s, 1H), 3.21 (s, 1H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) 147.7, 143.7, 132.6 (2C), 132.5 (2C), 128.8, 125.6 (2C), 123.4, 122.4 (2C), 83.3, 82.2, 80.4, 79.1.

1,2-bis(4-cyanophenyl)diazene oxide (**43c**)



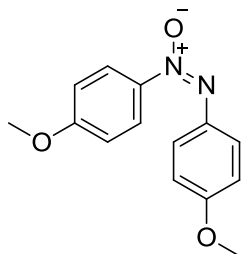
$C_{14}H_8N_4O$
M = 248,24 g/mol

General procedure (3) with 4-(hydroxyamino)benzonitrile **42c** (26.8 mg) afforded 1,2-bis(4-cyanophenyl)diazene oxide **43c** as a white powder (23.6 mg, 95%).

1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) 8.46 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 8.23 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.79 (d, J = 7.2 Hz, 2H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) 150.2, 146.2, 133.1 (2C), 132.8 (2C), 126.0 (2C), 123.3 (2C), 118.2, 117.3, 116.1, 113.1.

1,2-bis(4-methoxyphenyl)diazene oxide (**43d**)



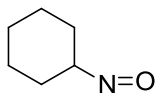
$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$
 $M = 258,27 \text{ g/mol}$

General procedure (3) with *N*-(4-methoxyphenyl)hydroxylamine **42d** (27.8 mg) afforded 1,2-bis(4-methoxyphenyl)diazene oxide **43d** as a white powder (23.0 mg, 89%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 8.28 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 2H), 8.25 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 2H), 6.98 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 2H), 6.96 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 2H), 3.89 (s, 3H), 3.88 (s, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 161.8, 160.1, 141.6, 137.9, 127.8 (2C), 123.7 (2C), 113.7 (2C), 113.5 (2C), 55.6, 55.4.

Nitrosocyclohexane (**44e**)



$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$
 $M = 113,16 \text{ g/mol}$

General procedure (3) with *N*-cyclohexylhydroxylamine hydrochloride **42e** (30.2 mg) afforded nitrosocyclohexaneoxide **44e** as a colorless oil (21.0 mg, 93%).

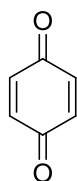
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 5.07 (tt, $J = 11.6, 3.8 \text{ Hz}$, 1H), 1.97–1.94 (m, 2H), 1.89–1.86 (m, 2H), 1.69–1.65 (m, 2H), 1.43–1.31 (m, 2H), 1.28–1.20 (m, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 65.6, 28.2 (2C), 25.0, 24.5 (2C).

General procedure (4) for the formation of quinones using RhNP/CNT:

The preparation of 1,4-benzoquinone **46a** is given as a representative example: to a solution of hydroquinone **45a** (22.0 mg, 0.2 mmol) in a mixture of $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1 mL, 3:1) was added 100 μL (0.25 mol%) of a solution of RhNP/CNT at 4.9 mM. The resulting mixture was stirred at RT under air for 5 h. Then the mixture was diluted with water (2 mL) and extracted with dichloromethane (3 \times 5 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous Na_2SO_4 and concentrated to afford 1,4-benzoquinone **46a** as a yellow powder (20.7 mg, 96%).

1,4-Benzoquinone (46a)



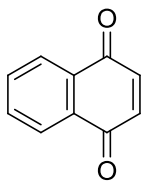
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$
M = 108,09 g/mol

General procedure (4) with hydroquinone **45a** (22.0 mg) afforded 1,4-benzoquinone **46a** as a yellow powder (20.7 mg, 96%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 6.78 (s, 4H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 187.2 (2C), 136.5 (4C).

Naphthalene-1,4-dione (46b)



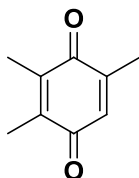
$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2$
M = 158,15 g/mol

General procedure (4) with naphthalene-1,4-diol **45b** (32.0 mg) afforded naphthalene-1,4-dione **46b** as a yellow powder (31.0 mg, 98%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 8.08 (dd, J = 5.6, 3.6 Hz, 2H), 7.76 (dd, J = 5.6, 3.6 Hz, 2H), 7.0 (s, 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 185.0 (2C), 138.6 (2C), 133.9 (2C), 131.8 (2C), 126.4 (2C).

2,3,5-Trimethylcyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (46c)



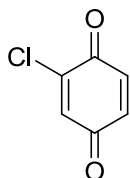
$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$
 $M = 150,17 \text{ g/mol}$

General procedure (4) with 2,3,5-trimethylbenzene-1,4-diol **45c** (30.4 mg) afforded 2,3,5-trimethylcyclohexa-2,5-diene-1,4-dione **46c** as a yellow powder (29.7 mg, 99%).

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 6.55 (s, 1 H), 2.04–2.00 (m, 9H).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 187.8, 187.5, 145.2, 140.8, 140.7, 133.0, 15.9, 12.3, 12.0.

2-Chlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (46d)



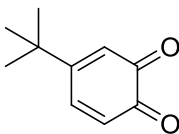
$\text{C}_6\text{H}_3\text{ClO}_2$
 $M = 142,54 \text{ g/mol}$

General procedure (4) with 2-chlorobenzene-1,4-diol **45d** (28.8 mg) afforded 2-chlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione **46d** as a yellow powder (16.8 mg, 59%).

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 7.02 (d, $J = 2.4\text{Hz}$, 1H), 6.94–6.91 (m, 1H), 6.83–6.80 (m, 1H).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 184.9, 179.0, 144.1, 136.8, 136.0, 133.7.

4-(*tert*-butyl)cyclohexa-3,5-diene-1,2-dione (46g)



$C_{10}H_{12}O_2$
 $M = 164,20 \text{ g/mol}$

General procedure (4) with 4-(*tert*-butyl)benzene-1,2-diol **45g** (33.2 mg) and a reaction time of 15 h afforded 4-(*tert*-butyl)cyclohexa-3,5-diene-1,2-dione **46g** as an orange powder (30.8 mg, 59%).

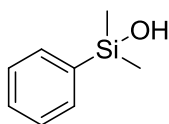
^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 7.20 (dd, $J = 10.4, 2.0 \text{ Hz}$, 1H), 6.38 (d, $J = 10.4 \text{ Hz}$, 1H), 6.26 (d, $J = 2.0 \text{ Hz}$, 1H), 1.22 (s, 9H).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 180.2 (2C), 162.1, 140.1, 129.3, 123.7, 35.6, 27.7 (3C).

General procedure (5) for the formation of silanols using RhNP/CNT:

The preparation of dimethyl(phenyl)silanol **48a** is given as a representative example: to a solution of dimethyl(phenyl)silane **47a** (27.2 mg, 0.2 mmol) in THF (1.4 mL) was added 100 μ L (0.25 mol%) of a solution of RhNP/CNT at 4.9 mM. The resulting mixture was stirred at RT under air for 2 h. Then the mixture was diluted with water (2 mL) and extracted with dichloromethane (3 \times 5 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous Na₂SO₄ and concentrated to afford dimethyl(phenyl)silanol **48a** as a colorless oil (29.2 mg, 96%).

Dimethyl(phenyl)silanol (48a)



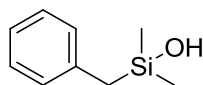
C₈H₁₂OSi
M = 152,27 g/mol

General procedure (5) with dimethyl(phenyl)silane **47a** (27.2 mg) afforded dimethyl(phenyl)silanol **48a** as a colorless oil (29.2 mg, 96%).

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 7.61–7.59 (m, 2H), 7.40–7.39 (m, 3H), 2.18 (br s, 1H), 0.41 (s, 6H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 139.1, 133.0 (2C), 129.6, 127.9 (2C), –0.1 (2C).

Benzyltrimethylsilanol (48b)



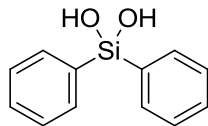
C₉H₁₄OSi
M = 166,29 g/mol

General procedure (5) with benzyltrimethylsilane **47b** (30.0 mg) afforded benzyltrimethylsilanol **48b** as a colorless oil (30.9 mg, 93%).

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 7.24–7.22 (m, 2H), 7.12–7.06 (m, 3H), 2.19 (s, 2H), 0.14 (s, 6H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 138.9, 128.4 (2C), 128.1 (2C), 124.3, 28.0, –0.7 (2C).

Diphenylsilanediol (**48c**)



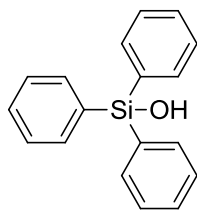
$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Si}$
 $M = 216,31 \text{ g/mol}$

General procedure (5) with diphenylsilane **47c** (36.8 mg) afforded diphenylsilanol **48c** as a colorless oil (39.7 mg, 92%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 7.72–7.55 (m, 4H), 7.47–7.38 (m, 6H), 2.89 (br s, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 134.3 (6C), 130.6 (2C), 128.0 (4C).

Triphenylsilanol (**48d**)



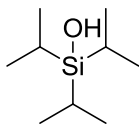
$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{OSi}$
 $M = 276,40 \text{ g/mol}$

General procedure (5) with triphenylsilane **47d** (52.0 mg) afforded triphenylsilanol **48d** as a white powder (48.1 mg, 87%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 7.69–7.63 (m, 6H), 7.46–7.34 (m, 9H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 135.2 (3C), 134.9 (6C), 130.2 (3C), 127.9 (6C).

Triisopropylsilanol (**48e**)



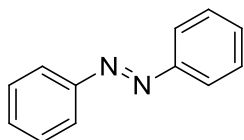
$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{OSi}$
 $M = 174,36 \text{ g/mol}$

General procedure (5) with triisopropylsilane **47e** (31.6 mg) and a reaction time of 15 h afforded triisopropylsilanol **48e** as a colorless oil (31.3 mg, 92%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 1.51 (brs, 1H), 1.04 (s, 21H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 17.7 (6C), 12.2 (3C).

Azobenzene (**50a**)



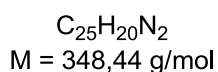
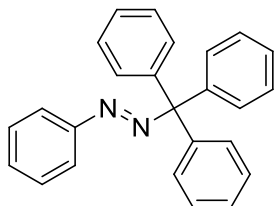
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$
 $M = 182,22 \text{ g/mol}$

To a solution of 1,2-diphenylhydrazine **49a** (36.8 mg, 0.2 mmol) in a mixture of $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1 mL, 3:1) was added 100 μL (0.25 mol%) of a solution of RhNP/CNT at 4.9 mM. The resulting mixture was stirred at RT under air for 12 h. Then the mixture was diluted with water (2 mL) and extracted with dichloromethane ($3 \times 5 \text{ mL}$). The combined organic extracts were then dried over anhydrous MgSO_4 , filtered and concentrated to afford the clean azobenzene **50a** as a red solid (33.5 mg, 92%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 7.96–7.94 (m, 4H), 7.56–7.47 (m, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 152.6 (2C), 130.9 (2C), 129.0 (4C), 122.8 (4C).

1-phenyl-2-trityldiazene (**50b**)

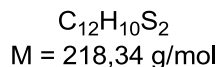
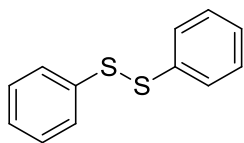


To a solution of 1-phenyl-2-tritylhydrazine **49b** (70.1 mg, 0.2 mmol) in a mixture of $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1 mL, 3:1) was added 100 μL (0.25 mol%) of a solution of RhNP/CNT at 4.9 mM. The resulting mixture was stirred at RT under air for 12 h. Then the mixture was diluted with water (2 mL) and extracted with dichloromethane ($3 \times 5 \text{ mL}$). The combined organic extracts were then dried over anhydrous MgSO_4 , filtered and concentrated to afford the clean 1-phenyl-2-trityldiazene **50b** as a red solid (61.2 mg, 88%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 7.75 (dd, $J = 7.6, 2.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.47–7.16 (m, 18H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 152.1, 143.9 (3C), 130.5 (6C), 128.9 (3C), 127.9 (2C), 127.6 (6C), 127.0, 122.6 (2C), 87.2.

Diphenyl disulphide (**50d**)

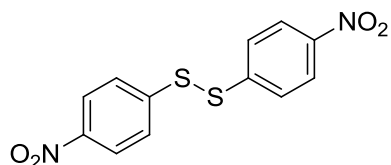


To a solution of benzenethiol **49d** (22.0 mg, 0.2 mmol) in a mixture of $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1 mL, 3:1) was added 100 μL (0.25 mol%) of a solution of RhNP/CNT at 4.9 mM. The resulting mixture was stirred at RT under air for 12 h. Then the mixture was diluted with water (2 mL) and extracted with dichloromethane ($3 \times 5 \text{ mL}$). The combined organic extracts were then dried over anhydrous MgSO_4 , filtered and concentrated to afford the clean diphenyl disulfide **50d** as a colorless solid (20.9 mg, 96%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 7.51–7.49 (m, 4H), 7.32–7.29 (m, 4H), 7.25–7.21 (m, 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 139.9 (2C), 129.0 (4C), 127.4 (4C), 127.1 (2C).

Bis(4-nitrophenyl) disulfide (**50e**)



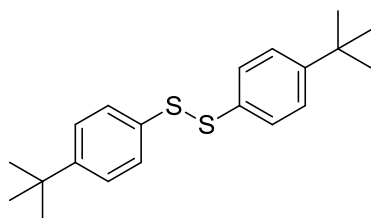
$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$
 $M = 308,33 \text{ g/mol}$

To a solution of 4-nitrobenzenethiol **49e** (31.2 mg, 0.2 mmol) in a mixture of $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1 mL, 3:1) was added 100 μL (0.25 mol%) of a solution of RhNP/CNT at 4.9 mM. The resulting mixture was stirred at RT under air for 12 h. Then the mixture was diluted with water (2 mL) and extracted with dichloromethane ($3 \times 5 \text{ mL}$). The combined organic extracts were then dried over anhydrous MgSO_4 , filtered and concentrated to afford the clean bis(4-nitrophenyl) disulfide **50e** as a colorless solid (29.9 mg, 97%).

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 8.19 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 4H), 7.62 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 4H).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 146.9 (2C), 144.0 (2C), 126.3 (4C), 124.4 (4C).

Bis(4-*tert*-butylphenyl) disulfide (**50f**)



$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{S}_2$
 $M = 330,55 \text{ g/mol}$

To a solution of 4-*tert*-butylthiophenol **49f** (33.2 mg, 0.2 mmol) in a mixture of $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1 mL, 3:1) was added 100 μL (0.25 mol%) of a solution of RhNP/CNT at 4.9 mM. The resulting mixture was stirred at RT under air for 12 h. Then the mixture was diluted with water (2 mL) and extracted with dichloromethane ($3 \times 5 \text{ mL}$). The combined organic extracts were then dried over anhydrous MgSO_4 , filtered and concentrated to afford the clean bis(4-*tert*-butylphenyl) disulfide **50f** as a pale yellow solid (32.3 mg, 98%).

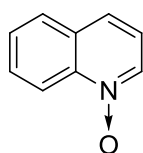
¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 7.45 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.34 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 1.31 (s, 18H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 150.4 (2C), 134.0 (2C), 127.7 (4C), 126.1 (4C), 34.5 (2C), 31.2 (6C).

General procedure (6) for synthesis of amine *N*-oxides:

The preparation of quinoline *N*-oxide **51a** is given as a representative example: to a solution of quinoline *N*-oxide (516 mg, 4.00 mmol) in chloroform (3 mL) was added *m*-CPBA (4.00 mmol) at 0 °C. The resulting mixture was stirred at RT for 24 h. The mixture was then diluted with chloroform (15 mL) and K₂CO₃ (2.21 g, 16.0 mmol) was added. The resulting mixture was stirred 3 h at RT and then filtered on a pad of Celite ®. The filtrate was then concentrated to afford the clean amine *N*-oxide.

Quinoline *N*-oxide (51a)



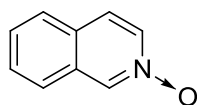
C₉H₇NO
M = 145,16 g/mol

General procedure (6) with quinoline (516 mg) afforded quinoline *N*-oxide **51a** as a pale yellow solid (517 mg, 89%).

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 8.75 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 8.55 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 7.88 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.80–7.77 (m, 2H), 7.68–7.63 (m, 1H), 7.29 (dd, *J* = 8.4, 6.0 Hz, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 141.7, 135.8, 130.7 (2C), 128.9, 128.3, 126.4, 121.1, 119.9.

Isoquinoline *N*-oxide (51b)



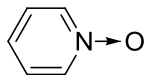
C₉H₇NO
M = 145,16 g/mol

General procedure (6) with isoquinoline (516 mg) afforded isoquinoline *N*-oxide **51b** as a pale yellow solid (534 mg, 92%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.80 (s, 1H), 8.14 (dd, *J* = 7.0, 1.6 Hz, 1H), 7.79 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.74 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.68 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 7.64–7.59 (m, 2H).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 136.8, 136.6, 129.8, 129.6, 129.5, 129.3, 126.9, 125.4, 124.5.

Pyridine *N*-oxide (**51c**)



$\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$

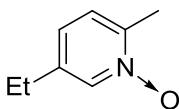
$M = 95,10 \text{ g/mol}$

General procedure (6) with pyridine (316 mg) afforded pyridine *N*-oxide **51c** as a white solid (346 mg, 91%).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 8.21–8.16 (m, 2H), 7.29–7.25 (m, 3H).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 139.3 (2C), 126.2 (3C).

5-Ethyl-2-methyl pyridine *N*-oxide (**51d**)



$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$

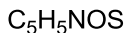
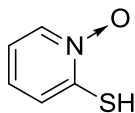
$M = 137,18 \text{ g/mol}$

General procedure (6) with 5-ethyl-2-methyl pyridine (484 mg) afforded 5-ethyl-2-methyl pyridine *N*-oxide **51d** as a pale yellow solid (510 mg, 93%).

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 8.09 (s, 1H), 7.11–7.09 (m, 1H), 6.99–6.97 (m, 1H), 2.53–2.50 (m, 2H), 2.41 (s, 3H), 1.18–1.13 (m, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3) δ (ppm) 146.2, 140.2, 138.6, 126.2, 126.1, 25.6, 17.4, 14.7.

2-mercaptopyridine *N*-oxide (**51g**)



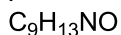
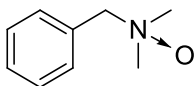
M = 127,16 g/mol

To a solution of 2-bromopyridine *N*-oxide **51f** (348 mg, 2.0 mmol) in water (3.0 mL) was added sodium sulfide (156 mg, 2.0 mmol) and sodium hydrosulfide (123 mg, 2.2 mmol). The resulting mixture was heated to reflux for 45 min. Then the solution was diluted with water (5 mL) and neutralized with 1 M HCl and extracted twice with DCM. The combined organic layer was washed with brine and dried over anhydrous MgSO_4 . Then the solution was evaporated and the residue was purified by silica gel column chromatography (petroleum ether/EtOAc 80:20) to afford the desired compound as a yellow solid (221 mg, 87%).

^1H NMR (DMSO-*d*6) δ (ppm) 8.47 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.59 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.37 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 6.91 (t, J = 8.0 Hz, 1H).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO-*d*6) δ (ppm) 148.4, 138.1, 127.1, 122.8, 121.9.

N,N-dimethyl-1-phenylmethanamine *N*-oxide (**51j**)



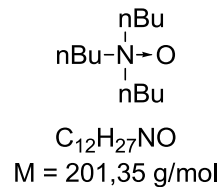
M = 151,21 g/mol

General procedure (6) with *N,N*-dimethyl-1-phenylmethanamine (540 mg) afforded *N,N*-dimethyl-1-phenylmethanamine **51j** as a pale yellow solid (567 mg, 94%).

^1H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 7.49–7.42 (m, 5H), 4.42 (s, 2H), 3.12 (s, 6H).

^{13}C NMR (CDCl₃) (ppm) δ 131.8 (2C), 130.2, 129.6, 128.5 (2C), 75.8, 57.3 (2C).

Tri-*n*-butylamine *N*-oxide (51k)



General procedure (6) with tri-*n*-butylamine (740 mg) afforded tri-*n*-butylamine *N*-oxide **51k** as a pale yellow solid (750 mg, 93%).

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) 3.12–3.09 (m, 6H), 1.78–1.70 (m, 6H), 1.35 (sext, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 6H), 0.96 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 9H).

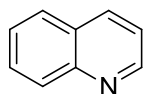
^{13}C NMR (CDCl_3) (ppm) δ 65.78 (3C), 25.1 (3C), 20.1 (3C), 13.8 (3C).

General procedure (7) for deoxygenation of amine *N*-oxides using AuNP/CNT:

The preparation of quinolone **52a** is given as a representative example: AuNP/CNT were centrifugated and washed with dry THF three times prior to use.

To a solution of quinoline *N*-oxide **51a** (14.5 mg, 0.1 mmol) in dry THF (1 mL) was added AuNP/CNT (0.42 mol%) and dimethylphenylsilane (15.0 mg, 0.11 mmol). The resulting mixture was stirred at RT under nitrogen atmosphere for 24 h. Then the mixture was diluted with water (2 mL) and extracted with dichloromethane (3 × 5 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous Na₂SO₄ and concentrated. The crude material was then purified by silica gel column chromatography (cyclohexane/EtOAc 95:5) to afford quinoline as a colorless oil (10.8 mg, 84%).

Quinoline (52a)



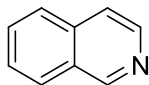
C₉H₇N
M = 129,16 g/mol

General procedure (7) with quinoline *N*-oxide **51a** (14.5 mg) afforded quinolone **52a** as a colorless oil (10.8 mg, 84%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.95–8.90 (m, 1H), 8.15 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.11 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.81 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.71 (ddd collapsed to td, *J* = 8.1, 1.3 Hz, 1H), 7.54 (ddd collapsed to td, *J* = 7.9, 1.3 Hz, 1H), 7.38 (dd, *J* = 8.3, 4.2 Hz, 1H)

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 150.5, 148.4, 136.3, 129.6, 129.6, 128.5, 128.0, 126.7, 121.3.

Isoquinoline (52b)



C₉H₇N
M = 129,16 g/mol

General procedure (7) with isoquinoline *N*-oxide **51b** (14.5 mg) afforded isoquinoline **52b** as a colorless oil (12.1 mg, 94%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 9.25 (s, 1H), 8.51 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 7.95 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.81 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.68 (dd collapsed to t, J = 7.9 Hz, 1H), 7.64 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 7.59 (dd collapsed to t, J = 7.8 Hz, 1H)

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 152.6, 143.0, 135.9, 130.5, 128.8, 127.8, 127.4, 126.6, 120.7.

Pyridine (52c)



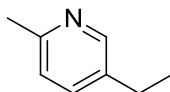
C₅H₅N
M = 79,10 g/mol

General procedure (7) with pyridine *N*-oxide **51c** (9.1 mg) afforded pyridine **52b** as a colorless oil (7.5 mg, 94%).

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 8.56 (s, 2H), 7.65–7.62 (m, 1H), 7.26–7.23 (m, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 149.6 (2C), 135.9, 123.7 (2C).

5-Ethyl-2-methylpyridine (52d)



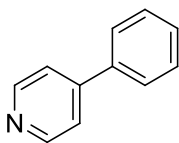
C₈H₁₁N
M = 121,18 g/mol

General procedure (7) with 5-ethyl-2-methylpyridine *N*-oxide **51d** (9.1 mg) afforded 5-ethyl-2-methylpyridine **52d** as a colorless oil (11.1 mg, 92%).

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 8.32 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.38 (dd, J = 7.9 Hz, J = 2.1 Hz, 1H), 7.05 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 2.58 (q, J = 7.6 Hz, 2H), 2.50 (s, 3H), 1.21 (t, J = 7.6 Hz, 3H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 155.6, 148.7, 136.3, 136.0, 123.0, 25.8, 24.0, 15.6.

4-Phenylpyridine (52e)



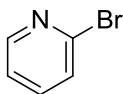
$C_{11}H_9N$
M = 155,20 g/mol

General procedure (7) with 4-phenylpyridine *N*-oxide **51e** (17.1 mg) afforded 4-phenylpyridine **52e** as an off-white solid (14.3 mg, 92%).

1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) 8.67 (s, 2H), 7.64 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.53–7.45 (m, 5H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) 150.0 (2C), 148.5, 138.0, 129.1 (3C), 127.0 (2C), 121.6 (2C).

2-Bromopyridine (52f)



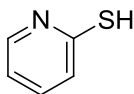
C_5H_4BrN
M = 158,00 g/mol

General procedure (7) with 2-bromopyridine *N*-oxide **51f** (17.2 mg) afforded 2-bromopyridine **52f** as a yellow oil (15.2 mg, 96%).

1H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) 8.40–8.30 (m, 1H), 7.55–7.50 (m, 1H), 7.46–7.44 (m, 1H), 7.26–7.21 (m, 1H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ (ppm) 150.3, 142.4, 138.6, 128.4, 122.8.

2-Mercaptopyridine (52g)



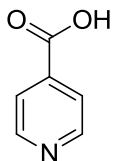
C_5H_5NS
M = 111,16 g/mol

General procedure (7) with 2-mercaptopyridine *N*-oxide **51g** (12.7 mg) afforded 2-mercaptopyridine **52g** as a yellow solid (9.8 mg, 88%).

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm) 13.46 (br s, 1H), 7.65–7.60 (m, 1H), 7.42–7.38 (m, 1H), 7.30–7.25 (m, 1H), 6.76–6.72 (m, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm) 177.7, 137.9, 137.5, 133.0, 112.8.

Isonicotinic acid (**52h**)



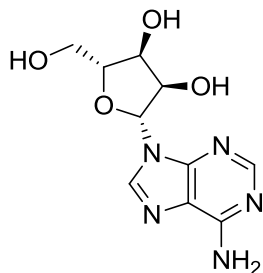
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
M = 123,11 g/mol

General procedure (7) with isonicotinic acid *N*-oxide **51h** (13.9 mg) afforded isonicotinic acid **52h** as a white solid (9.7 mg, 79%).

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm) 8.75 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.79 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm) 166.6, 151.0 (2C), 138.5 (2C), 123.1.

Adenosine (**52i**)

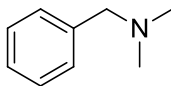


To a solution of adenosine *N*-oxide **51i** (28.3 mg, 0.1 mmol) in dry DMSO (1 mL) was added Au/CNT (0.42 mol%) and dimethylphenylsilane (13.6 mg, 0.1 mmol). The resulting mixture was stirred at RT under nitrogen atmosphere until the reaction was completed (monitored by TLC). The mixture was then filtrated and the product precipitated after addition of dichloromethane. The product was recovered by centrifugation and washed twice with diethylether to afford the clean product (24.4 mg, 91%) as white powder.

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm) 8.33 (s, 1H), 8.12 (s 1H), 7.33 (s, 2H), 5.86 (d, *J* = 6 Hz, 1H), 5.44–5.39 (m, 2H), 5.17 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H), 4.59 (q, *J* = 5.9 Hz, 1H), 4.12 (q, 4.1 Hz, 1H), 3.94 (q, *J* = 3.2 Hz, 1H), 3.65 (dt, *J* = 12 Hz, 8.0 Hz, 1H), 3.56–3.50 (m, 1H).

^{13}C NMR (DMSO-*d*₆) δ (ppm) 156.6, 152.8, 149.5, 140.3, 119.8, 88.3, 86.3, 73.8, 71.1, 62.1.

***N,N*-dimethyl-1-phenylmethanamine (52j)**



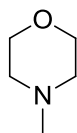
$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$
 $M = 135,21 \text{ g/mol}$

General procedure (7) with *N,N*-dimethyl-1-phenylmethanamine *N*-oxide **51j** (15.1 mg) afforded *N,N*-dimethyl-1-phenylmethanamine **52j** as a colorless oil (12.3 mg, 91%).

^1H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 7.35–7.24 (m, 5H), 3.43 (s, 2H), 2.52 (s, 6H)

^{13}C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 138.8, 129.1 (2C), 128.2 (2C), 127.0, 64.4, 45.3 (2C).

***N*-methyl morpholine (52l)**



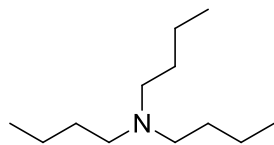
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$
 $M = 101,15 \text{ g/mol}$

General procedure (7) with *N*-Methyl morpholine *N*-oxide **51l** (11.7 mg) afforded *N*-Methyl morpholine **52l** as a colorless oil (9.0 mg, 89%).

^1H NMR (CDCl₃) δ (ppm) 3.58 (s, 4H), 2.28 (s, 4H), 2.16 (s, 3H).

^{13}C NMR (CDCl₃) δ (ppm) 66.9 (2C), 55.4 (2C), 46.4.

Tri-*N*-butylamine (**52k**)



$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}$
 $M = 185,35 \text{ g/mol}$

General procedure (7) with tri-*N*-butylamine *N*-oxide **51k** (20.1 mg) afforded tri-*N*-butylamine **52k** as a colorless oil (16.3 mg, 89%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 2.40 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 6H), 1.45–1.38 (m, 6H), 1.28 (sext, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 6H), 0.91 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 9H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) 53.8 (3C), 29.1 (3C), 20.7 (3C), 14.0 (3C).

3. Partie C

Electrochemical measurements

The electrochemical analysis of the AuCNTs nanohybrid was carried out using a SP-300 bipotentiostat (Bio-Logic). A speed control unit MSR from Pine Instruments was also used. A three electrode system was used consisting of modified glassy carbon (GC) electrode, Ti wire and an Ag/AgCl/3 M KCl electrode (abbreviated as Ag/AgCl), which acted as the working electrode, counter electrode and reference electrode, respectively. The change of scale vs RHE was done according to :

$$E(\text{V vs RHE}) = E(\text{V vs Ref.}) + E(\text{V of Ref. vs NHE}) + 0.059 \times \text{pH}$$

Where $E(\text{V of Ref. vs NHE}) = 0.205 \text{ V}$ and pH is the pH of the electrolyte used for the experiments and NHE is the Normal Hydrogen Electrode defined by $a_{\text{H}^+} = 1$ and $a_{\text{H}_2} = 1$.

AuCNTs nanohybrid-modified GC electrodes were prepared by dropping various volumes (3, 5, 10, 15 and 20 μL) of the sonicated aqueous suspension of AuCNTs nanohybrid onto the surface of a pre-polished GC disk (0.196 cm^2) of a rotating ring-disk electrode, followed by dropping 5 μL of Nafion solution in ethanol (0.05 wt. %) as a binder before drying under air environment.

Prior to O_2 reduction measurements, the AuCNTs nanohybrid-based electrodes were electrochemically pre-treated and characterized by cyclic voltammetry (CV) in N_2 -saturated 0.5 M H_2SO_4 by scanning the potential for 15 cycles between -0.3 and 1.5 V vs Ag/AgCl (-0.077 to 1.723 V vs RHE) at a scan rate of 100 mV s^{-1} .

The catalytic activity of the AuCNTs nanohybrid towards the ORR was tested in a series of rotating disk electrode (RDE), rotating-ring disk electrode (RRDE) and CV measurements under acidic (0.5 M H_2SO_4) and alkaline (0.1 M KOH) conditions. The electrolyte solution was purged with either O_2 or N_2 for 15 min prior to each measurement and a flow of gas was maintained over the electrolyte during the experiments to maintain constant atmosphere. A $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ scan rate was applied for the RDE and RRDE studies. The disk measured current was corrected by subtracting the background current measured in the N_2 -saturated solution. For 0.1 M KOH electrolyte, the disk potential was scanned from $+0.2$ to -1 V vs Ag/AgCl ($+1.185$ to -0.015 V vs RHE), while the ring potential was kept at $0.45 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ (1.435 V vs RHE)

Bibliographie

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162–163.
- [2] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56–58.
- [3] M. Monthieux, V. L. Kuznetsov, *Carbon* **2006**, 44, 1621–1623.
- [4] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, 363, 603–605.
- [5] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, 363, 605–607.
- [6] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 183–191.
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666–669.
- [8] G. Lalwani, A. M. Henslee, B. Farshid, L. Lin, F. K. Kasper, Y.-X. Qin, A. G. Mikos, B. Sitharaman, *Biomacromolecules* **2013**, 14, 900–909.
- [9] M. F. L. D. Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science* **2013**, 339, 535–539.
- [10] H. W. C. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, C. Dekker, *Science* **2001**, 293, 76–79.
- [11] D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, M. Prato, N. Jux, S. Qin, W. Ford, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2015–2018.
- [12] S. Cataldo, P. Salice, E. Menna, B. Pignataro, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 5919–5940.
- [13] Z. Yang, J. Ren, Z. Zhang, X. Chen, G. Guan, L. Qiu, Y. Zhang, H. Peng, *Chem. Rev.* **2015**, DOI 10.1021/cr5006217.
- [14] S. B. Sinnott, R. Andrews, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2001**, 26, 145–249.
- [15] J. Chen, V. Perebeinos, M. Freitag, J. Tsang, Q. Fu, J. Liu, P. Avouris, *Science* **2005**, 310, 1171–1174.
- [16] J. A. Misewich, R. Martel, P. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze, J. Tersoff, *Science* **2003**, 300, 783–786.
- [17] C. Q. Sun, H. L. Bai, B. K. Tay, S. Li, E. Y. Jiang, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 7544–7546.
- [18] B. G. Demczyk, Y. M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, R. O. Ritchie, *Mater. Sci. Eng. A* **2002**, 334, 173–178.
- [19] Z. K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chan, P. Sheng, *Science* **2001**, 292, 2462–2465.

- [20] L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Bacou, C. Journet, C. Goze, M. Andrieux, M. Brunet, F. Lafonta, P. Bernier, et al., *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 307, 317–319.
- [21] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, et al., *Science* **1996**, 273, 483–487.
- [22] NACCACHE Claude, *Tech. Ing. Chim. Verte Optim. Modes Séparation Act. Synthèse* **2005**, base documentaire : TIB493DUO.
- [23] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, 103, 15729–15735.
- [24] S. Lou, X. Guo, T. Fan, D. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 9195.
- [25] R. B. Gordon, M. Bertram, T. E. Graedel, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, 103, 1209–1214.
- [26] G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, M. V. Buchanan, *Phys. Today* **2004**, 57, 39–44.
- [27] Y. Li, Y. Yu, Y. Huang, R. A. Nielsen, W. A. Goddard, Y. Li, L. Cao, *ACS Catal.* **2014**, 448–455.
- [28] Y. Yan, B. Xia, Z. Xu, X. Wang, *ACS Catal.* **2014**, 4, 1693–1705.
- [29] E. J. Popczun, J. R. McKone, C. G. Read, A. J. Biacchi, A. M. Wiltrout, N. S. Lewis, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9267–9270.
- [30] W. A. Hoffert, J. A. S. Roberts, R. M. Bullock, M. L. Helm, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7767–7769.
- [31] L. Chen, G. Chen, C.-F. Leung, S.-M. Yiu, C.-C. Ko, E. Anxolabéhère-Mallart, M. Robert, T.-C. Lau, *ACS Catal.* **2014**, 356–364.
- [32] A. D. Wilson, R. H. Newell, M. J. McNevin, J. T. Muckerman, M. Rakowski DuBois, D. L. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 358–366.
- [33] Z. Xing, Q. Liu, A. M. Asiri, X. Sun, *ACS Catal.* **2014**, 145–149.
- [34] Z. Pu, Q. Liu, A. M. Asiri, X. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 141202114025008.
- [35] Y. Liang, Q. Liu, A. M. Asiri, X. Sun, Y. Luo, *ACS Catal.* **2014**, 4, 4065–4069.
- [36] M. Tavakkoli, T. Kallio, O. Reynaud, A. G. Nasibulin, C. Johans, J. Sainio, H. Jiang, E. I. Kauppinen, K. Laasonen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, n/a–n/a.
- [37] P. Zhang, M. Wang, Y. Yang, T. Yao, L. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 13803–13807.
- [38] E. Aslan, I. H. Patir, M. Ersoz, *Chem. – Eur. J.* **2015**, n/a–n/a.
- [39] Y. Zheng, Y. Jiao, L. H. Li, T. Xing, Y. Chen, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *ACS Nano* **2014**, 8, 5290–5296.

- [40] V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7238–7266.
- [41] P. Connolly, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2684–2688.
- [42] X. Hu, B. S. Brunschwig, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8988–8998.
- [43] M. Razavet, V. Artero, M. Fontecave, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4786–4795.
- [44] C. Baffert, V. Artero, M. Fontecave, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1817–1824.
- [45] X. Hu, B. M. Cossairt, B. S. Brunschwig, N. S. Lewis, J. C. Peters, *Chem. Commun.* **2005**, 4723–4725.
- [46] O. Pantani, E. Anxolabéhère-Mallart, A. Aukauloo, P. Millet, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 54–58.
- [47] B. S. Veldkamp, W.-S. Han, S. M. Dyar, S. W. Eaton, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1917–1928.
- [48] P.-A. Jacques, V. Artero, J. Pécaut, M. Fontecave, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2009**, *106*, 20627–20632.
- [49] V. Fourmond, P.-A. Jacques, M. Fontecave, V. Artero, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10338–10347.
- [50] V. Artero, M. Fontecave, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1518–1535.
- [51] B. H. Solis, S. Hammes-Schiffer, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11252–11262.
- [52] J. T. Muckerman, E. Fujita, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12456–12458.
- [53] A. Bhattacharjee, E. S. Andreiadis, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, M. J. Field, V. Artero, *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 15166–15174.
- [54] C. Costentin, H. Dridi, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13727–13734.
- [55] V. Artero, M. Fontecave, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2338–2356.
- [56] E. Anxolabéhère-Mallart, C. Costentin, M. Fournier, S. Nowak, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6104–6107.
- [57] L. A. Berben, J. C. Peters, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 398–400.
- [58] S. Cobo, J. Heidkamp, P.-A. Jacques, J. Fize, V. Fourmond, L. Guetaz, B. Jousset, V. Ivanova, H. Dau, S. Palacin, et al., *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 802–807.
- [59] E. S. Andreiadis, P.-A. Jacques, P. D. Tran, A. Leyris, M. Chavarot-Kerlidou, B. Jousset, M. Matheron, J. Pécaut, S. Palacin, M. Fontecave, et al., *Nat. Chem.* **2012**, *5*, 48–53.

- [60] J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 37–46.
- [61] J. O. Bockris, E. C. Potter, *J. Electrochem. Soc.* **1952**, *99*, 169–186.
- [62] S. S. Mao, S. Shen, L. Guo, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2012**, *22*, 522–534.
- [63] M. Wang, L. Sun, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 551–554.
- [64] A. Misra, J. Giri, C. Daraio, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3903–3908.
- [65] W. Cui, Q. Liu, N. Cheng, A. M. Asiri, X. Sun, *Chem Commun* **2014**, *50*, 9340–9342.
- [66] R. K. Das, Y. Wang, S. V. Vasilyeva, E. Donoghue, I. Pucher, G. Kamenov, H.-P. Cheng, A. G. Rinzler, *ACS Nano* **2014**, *8*, 8447–8456.
- [67] Y. Nicolet, A. L. de Lacey, X. Vernède, V. M. Fernandez, E. C. Hatchikian, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1596–1601.
- [68] A. D. Wilson, R. K. Shoemaker, A. Miedaner, J. T. Muckerman, D. L. DuBois, M. R. DuBois, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 6951–6956.
- [69] D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, F. Zerbetto, M. Prato, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 871–878.
- [70] N. Holmberg, K. Laasonen, *J. Phys. Chem. C* **2015**, DOI 10.1021/acs.jpcc.5b04739.
- [71] W.-F. Chen, C.-H. Wang, K. Sasaki, N. Marinkovic, W. Xu, J. T. Muckerman, Y. Zhu, R. R. Adzic, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 943–951.
- [72] T.-W. Lin, C.-J. Liu, J.-Y. Lin, *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *134–135*, 75–82.
- [73] D. J. Li, U. N. Maiti, J. Lim, D. S. Choi, W. J. Lee, Y. Oh, G. Y. Lee, S. O. Kim, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1228–1233.
- [74] M. A. McArthur, L. Jorge, S. Coulombe, S. Omanovic, *J. Power Sources* **2014**, *266*, 365–373.
- [75] M. Gong, W. Zhou, M.-C. Tsai, J. Zhou, M. Guan, M.-C. Lin, B. Zhang, Y. Hu, D.-Y. Wang, J. Yang, et al., *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4695.
- [76] A. Akhtar, A. Ghaffarinejad, S. M. R. Milani Hosseini, F. Manteghi, N. Maminejad, *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *739*, 73–83.
- [77] D.-Y. Wang, M. Gong, H.-L. Chou, C.-J. Pan, H.-A. Chen, Y. Wu, M.-C. Lin, M. Guan, J. Yang, C.-W. Chen, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1587–1592.
- [78] X. Zou, X. Huang, A. Goswami, R. Silva, B. R. Sathe, E. Mikmeková, T. Asefa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4372–4376.
- [79] Q. Liu, J. Tian, W. Cui, P. Jiang, N. Cheng, A. M. Asiri, X. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6710–6714.

- [80] M. Xiao, Y. Miao, Y. Tian, Y. Yan, *Electrochimica Acta* **2015**, 165, 206–210.
- [81] S. Gao, G.-D. Li, Y. Liu, H. Chen, L.-L. Feng, Y. Wang, M. Yang, D. Wang, S. Wang, X. Zou, *Nanoscale* **2015**, 7, 2306–2316.
- [82] J. Deng, P. Ren, D. Deng, L. Yu, F. Yang, X. Bao, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 1919.
- [83] P. Liu, J. A. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14871–14878.
- [84] P. D. Tran, A. Le Goff, J. Heidkamp, B. Jousselme, N. Guillet, S. Palacin, H. Dau, M. Fontecave, V. Artero, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1371–1374.
- [85] A. L. Goff, V. Artero, B. Jousselme, P. D. Tran, N. Guillet, R. Métayé, A. Fihri, S. Palacin, M. Fontecave, *Science* **2009**, 326, 1384–1387.
- [86] B. Jousselme, G. Bidan, M. Billon, C. Goyer, Y. Kervella, S. Guillerez, E. A. Hamad, C. Goze-Bac, J.-Y. Mevellec, S. Lefrant, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, 621, 277–285.
- [87] J. Pinson, F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 429–439.
- [88] E. B. Hulley, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18058–18061.
- [89] Y.-L. Zhao, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1161–1171.
- [90] R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3838–3839.
- [91] E. M. Sletten, C. R. Bertozzi, *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 666–676.
- [92] T. Curtius, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 3023–3033.
- [93] E. W. McQueen, J. I. Goldsmith, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17554–17556.
- [94] site web : www.n-tec.no
- [95] site web : www.nanocyl.com
- [96] V. Georgakilas, N. Tagmatarchis, D. Pantarotto, A. Bianco, J.-P. Briand, M. Prato, *Chem. Commun.* **2002**, 3050–3051.
- [97] J. L. Hudson, M. J. Casavant, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11158–11159.
- [98] H. Zhang, H. X. Li, H. M. Cheng, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 9095–9099.
- [99] B. I. Kharisov, O. V. Kharissova, H. Leija Gutierrez, U. Ortiz Méndez, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 572–590.
- [100] C. Richard, F. Balavoine, P. Schultz, T. W. Ebbesen, C. Mioskowski, *Science* **2003**, 300, 775–778.

- [101]C. Thauvin, S. Rickling, P. Schultz, H. Célia, S. Meunier, C. Mioskowski, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 743–748.
- [102]E. Contal, A. Morère, C. Thauvin, A. Perino, S. Meunier, C. Mioskowski, A. Wagner, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 5718–5722.
- [103]D. J. Ahn, J.-M. Kim, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 805–816.
- [104]F. Lakadamyali, E. Reisner, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1695–1697.
- [105]K. Fan, F. Li, L. Wang, Q. Daniel, E. Gabrielsson, L. Sun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 25234–25240.
- [106]F. Li, K. Fan, B. Xu, E. Gabrielsson, Q. Daniel, L. Li, L. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, DOI 10.1021/jacs.5b04856.
- [107]J. John, E. Gravel, I. N. N. Namboothiri, E. Doris, *Nanotechnol. Rev.* **2012**, 1, 515–539.
- [108]J. M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P. S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P. Bernier, P. M. Ajayan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7935–7936.
- [109]B. Wu, Y. Kuang, X. Zhang, J. Chen, *Nano Today* **2011**, 6, 75–90.
- [110]Y. Zhao, L. Fan, H. Zhong, Y. Li, S. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1537–1541.
- [111]Y. Zhao, L. Fan, H. Zhong, Y. Li, *Microchim. Acta* **2006**, 158, 327–334.
- [112]Y. Zhao, Y. E. L. Fan, Y. Qiu, S. Yang, *Electrochimica Acta* **2007**, 52, 5873–5878.
- [113]R. Gao, J. Zheng, *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 608–611.
- [114]F. Xiao, Z. Mo, F. Zhao, B. Zeng, *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 1740–1743.
- [115]S. Hussain, A. K. Pal, *Mater. Lett.* **2008**, 62, 1874–1877.
- [116]G. G. Wildgoose, C. E. Banks, R. G. Compton, *Small* **2006**, 2, 182–193.
- [117]Z. He, J. Chen, D. Liu, H. Zhou, Y. Kuang, *Diam. Relat. Mater.* **2004**, 13, 1764–1770.
- [118]T. M. Day, P. R. Unwin, N. R. Wilson, J. V. Macpherson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10639–10647.
- [119]B. M. Quinn, C. Dekker, S. G. Lemay, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6146–6147.
- [120]M.-C. Tsai, T.-K. Yeh, C.-H. Tsai, *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 1445–1452.
- [121]M.-C. Tsai, T.-K. Yeh, C.-H. Tsai, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, 109, 422–428.
- [122]X. Chen, N. Li, K. Eckhard, L. Stoica, W. Xia, J. Assmann, M. Muhler, W. Schuhmann, *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 1348–1354.

- [123]H. C. Choi, M. Shim, S. Bangsaruntip, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9058–9059.
- [124]L. Qu, L. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10806–10807.
- [125]E. Lorençon, A. S. Ferlauto, S. de Oliveira, D. R. Miquita, R. R. Resende, R. G. Lacerda, L. O. Ladeira, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2104–2106.
- [126]X. Peng, J. Chen, J. A. Misewich, S. S. Wong, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1076–1098.
- [127]J. Prabhuram, T. S. Zhao, Z. K. Tang, R. Chen, Z. X. Liang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5245–5252.
- [128]Y. Yan, J. Miao, Z. Yang, F.-X. Xiao, H. B. Yang, B. Liu, Y. Yang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, DOI 10.1039/C4CS00492B.
- [129]S. P. Somani, P. R. Somani, A. Sato, M. Umeno, *Diam. Relat. Mater.* **2009**, *18*, 497–500.
- [130]H. Xu, L. Zeng, S. Xing, G. Shi, Y. Xian, L. Jin, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1839–1843.
- [131]Z. Wang, Q. Zhang, D. Kuehner, X. Xu, A. Ivaska, L. Niu, *Carbon* **2008**, *46*, 1687–1692.
- [132]X. Hou, L. Wang, F. Zhou, L. Li, Z. Li, *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 697–699.
- [133]S. Guo, S. Dong, E. Wang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1269–1272.
- [134]X. Lu, T. Imae, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2416–2420.
- [135]J. Y. Kim, Y. Jo, S.-K. Kook, S. Lee, H. C. Choi, *J. Mol. Catal. Chem.* **2010**, *323*, 28–32.
- [136]X. Hou, L. Wang, F. Zhou, F. Wang, *Carbon* **2009**, *47*, 1209–1213.
- [137]L. Liu, T. Wang, J. Li, Z.-X. Guo, L. Dai, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 747–752.
- [138]Y.-Y. Ou, M. H. Huang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2031–2036.
- [139]Z. Wang, M. Li, Y. Zhang, J. Yuan, Y. Shen, L. Niu, A. Ivaska, *Carbon* **2007**, *45*, 2111–2115.
- [140]Y. Mu, H. Liang, J. Hu, L. Jiang, L. Wan, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22212–22216.
- [141]S. Wang, X. Wang, S. P. Jiang, *Langmuir* **2008**, *24*, 10505–10512.
- [142]C.-H. Hsu, H.-Y. Liao, P.-L. Kuo, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7933–7939.
- [143]Y. Zhao, X. Yang, J. Tian, *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 7114–7120.
- [144]L. Chen, G. Hu, G. Zou, S. Shao, X. Wang, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 504–507.

- [145]M. Okamoto, T. Fujigaya, N. Nakashima, *Small* **2009**, 5, 735–740.
- [146]V. Selvaraj, M. Alagar, K. S. Kumar, *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, 75, 129–138.
- [147]M. M. Oliveira, A. J. G. Zarbin, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 18783–18786.
- [148]Y. L. Hsin, K. C. Hwang, C.-T. Yeh, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9999–10010.
- [149]B. Wu, D. Hu, Y. Kuang, B. Liu, X. Zhang, J. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4751–4754.
- [150]L. Wang, S. Guo, L. Huang, S. Dong, *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 827–832.
- [151]M. A. Correa-Duarte, L. M. Liz-Marzán, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 22–25.
- [152]S. Wang, S. P. Jiang, X. Wang, *Nanotechnology* **2008**, 19, 265601.
- [153]D. Wang, S. Lu, S. P. Jiang, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2058–2060.
- [154]S. Zhang, Y. Shao, G. Yin, Y. Lin, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 2826–2830.
- [155]V. Salgueiriño-Maceira, M. A. Correa-Duarte, M. Bañobre-López, M. Grzelczak, M. Farle, L. M. Liz-Marzán, J. Rivas, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 616–621.
- [156]M. Sanles-Sobrido, M. A. Correa-Duarte, S. Carregal-Romero, B. Rodríguez-González, R. A. Álvarez-Puebla, P. Hervés, L. M. Liz-Marzán, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1531–1535.
- [157]Z. Tan, H. Abe, M. Naito, S. Ohara, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4363–4365.
- [158]J. F. Lin, C. W. Mason, A. Adame, X. Liu, X. H. Peng, A. M. Kannan, *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 6496–6500.
- [159]M. S. Saha, R. Li, X. Sun, S. Ye, *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 438–441.
- [160]X. Lepró, E. Terrés, Y. Vega-Cantú, F. J. Rodríguez-Macías, H. Muramatsu, Y. A. Kim, T. Hayahsi, M. Endo, M. Torres R., M. Terrones, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 463, 124–129.
- [161]H.-Y. Du, C.-H. Wang, H.-C. Hsu, S.-T. Chang, U.-S. Chen, S. C. Yen, L. C. Chen, H.-C. Shih, K. H. Chen, *Diam. Relat. Mater.* **2008**, 17, 535–541.
- [162]A. Zamudio, A. L. Elías, J. A. Rodríguez-Manzo, F. López-Urías, G. Rodríguez-Gattorno, F. Lupo, M. Rühle, D. J. Smith, H. Terrones, D. Díaz, et al., *Small* **2006**, 2, 346–350.
- [163]S. Jiang, L. Zhu, Y. Ma, X. Wang, J. Liu, J. Zhu, Y. Fan, Z. Zou, Z. Hu, *J. Power Sources* **2010**, 195, 7578–7582.
- [164]R. Chetty, S. Kundu, W. Xia, M. Bron, W. Schuhmann, V. Chirila, W. Brandl, T. Reinecke, M. Muhler, *Electrochimica Acta* **2009**, 54, 4208–4215.
- [165]R. Zacharia, S. Rather, S. W. Hwang, K. S. Nahm, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 434, 286–291.

- [166] C.-L. Sun, L.-C. Chen, M.-C. Su, L.-S. Hong, O. Chyan, C.-Y. Hsu, K.-H. Chen, T.-F. Chang, L. Chang, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3749–3753.
- [167] N. Alexeyeva, J. Kozlova, V. Sammelselg, P. Ritslaid, H. Mändar, K. Tammeveski, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 3040–3046.
- [168] N. Mackiewicz, G. Surendran, H. Remita, B. Keita, G. Zhang, L. Nadjò, A. Hagège, E. Doris, C. Mioskowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8110–8111.
- [169] H. Wang, X. Sun, Y. Ye, S. Qiu, *J. Power Sources* **2006**, *161*, 839–842.
- [170] D. Gingery, P. Bühlmann, *Carbon* **2008**, *46*, 1966–1972.
- [171] Y. Zhang, N. W. Franklin, R. J. Chen, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *331*, 35–41.
- [172] Y. Zhang, H. Dai, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 3015–3017.
- [173] Y. Lin, K. A. Watson, S. Ghose, J. G. Smith, T. V. Williams, R. E. Crooks, W. Cao, J. W. Connell, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14858–14862.
- [174] X.-R. Ye, Y. Lin, C. Wang, M. H. Engelhard, Y. Wang, C. M. Wai, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 908–913.
- [175] N. Karousis, G.-E. Tsotsou, F. Evangelista, P. Rudolf, N. Ragoussis, N. Tagmatarchis, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13463–13469.
- [176] J.-P. Tessonnier, L. Pesant, G. Ehret, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. Gen.* **2005**, *288*, 203–210.
- [177] J.-H. Olivier, F. Camerel, R. Ziessel, P. Retailleau, J. Amadou, C. Pham-Huu, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 920–924.
- [178] J. K. Lee, M.-J. Kim, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 499–501.
- [179] X.-F. Guo, D.-Y. Jang, H.-G. Jang, G.-J. Kim, *Catal. Today* **2012**, *186*, 109–114.
- [180] J.-M. Nhut, L. Pesant, J.-P. Tessonnier, G. Winé, J. Guille, C. Pham-Huu, M.-J. Ledoux, *Appl. Catal. Gen.* **2003**, *254*, 345–363.
- [181] L. Jiang, H. Gu, X. Xu, X. Yan, *J. Mol. Catal. Chem.* **2009**, *310*, 144–149.
- [182] H. Li, L. Han, J. Cooper-White, I. Kim, *Green Chem.* **2012**, *14*, 586–591.
- [183] C. H. Y. Horng-Bin Pan, *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 3473–3478.
- [184] X. Chen, Y. Hou, H. Wang, Y. Cao, J. He, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8172–8176.
- [185] V. I. Sokolov, E. G. Rakov, N. A. Bumagin, M. G. Vinogradov, *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures* **2010**, *18*, 558–563.

- [186]J. A. Sullivan, K. A. Flanagan, H. Hain, *Catal. Today* **2009**, *145*, 108–113.
- [187]D. V. Jawale, E. Gravel, C. Boudet, N. Shah, V. Geertsen, H. Li, I. N. N. Namboothiri, E. Doris, *Catal Sci Technol* **2015**, *5*, 2388–2392.
- [188]Y. M. Cao, *Adv. Mater. Res.* **2011**, *284-286*, 2404–2408.
- [189]B. Yoon, C. M. Wai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17174–17175.
- [190]A. Corma, H. Garcia, A. Leyva, *J. Mol. Catal. Chem.* **2005**, *230*, 97–105.
- [191]N. Karousis, G.-E. Tsotsou, N. Ragoussis, N. Tagmatarchis, *Diam. Relat. Mater.* **2008**, *17*, 1582–1585.
- [192]I. Janowska, K. Chizari, J.-H. Olivier, R. Ziessel, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Comptes Rendus Chim.* **2011**, *14*, 663–670.
- [193]M. Cano, A. Benito, W. K. Maser, E. P. Urriolabeitia, *Carbon* **2011**, *49*, 652–658.
- [194]L. Rodríguez-Pérez, C. Pradel, P. Serp, M. Gómez, E. Teuma, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 749–754.
- [195]S. Santra, P. Ranjan, P. Bera, P. Ghosh, S. K. Mandal, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 7523–7533.
- [196]S. Donck, E. Gravel, N. Shah, D. V. Jawale, E. Doris, I. N. N. Namboothiri, *ChemCatChem* **2015**, n/a–n/a.
- [197]I. Quiros, M. Yamada, K. Kubo, J. Mizutani, M. Kurihara, H. Nishihara, *Langmuir* **2002**, *18*, 1413–1418.
- [198]*Org. Synth.* **1984**, *62*, 9.
- [199]J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts Innovations in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons: New York, **n.d.**
- [200]J. Tsuji, *Synthesis* **1984**, *1984*, 369–384.
- [201]J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 176–182.
- [202]R. M. Trend, Y. K. Ramtohul, E. M. Ferreira, B. M. Stoltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2892–2895.
- [203]S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3400–3420.
- [204]C. N. Cornell, M. S. Sigman, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4117–4120.
- [205]Z. Zhang, J. Zhang, J. Tan, Z. Wang, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5180–5182.

- [206]B. W. Michel, J. R. McCombs, A. Winkler, M. S. Sigman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7312–7315.
- [207]T. Mitsudome, T. Umetani, N. Nosaka, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 495–499.
- [208]J. Etteedgui, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4–5.
- [209]A. C. Bueno, Á. O. de Souza, E. V. Gusevskaya, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2491–2495.
- [210]G. Zhang, X. Xie, Y. Wang, X. Wen, Y. Zhao, C. Ding, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2947–2950.
- [211]B. Morandi, Z. K. Wickens, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9751–9754.
- [212]T. Mitsudome, S. Yoshida, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5961–5964.
- [213]H. Jiang, L. Jia, J. Li, *Green Chem.* **2000**, *2*, 161–164.
- [214]A. Haimov, R. Neumann, *Chem. Commun.* **2002**, 876–877.
- [215]Z. Hou, B. Han, L. Gao, T. Jiang, Z. Liu, Y. Chang, X. Zhang, J. He, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1246–1248.
- [216]V. V. Namboodiri, R. S. Varma, E. Sahle-Demessie, U. R. Pillai, *Green Chem.* **2002**, *4*, 170–173.
- [217]X. Wang, N. S. Venkataramanan, H. Kawanami, Y. Ikushima, *Green Chem.* **2007**, *9*, 1352–1355.
- [218]C. Chiappe, A. Sanzone, P. J. Dyson, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1437–1441.
- [219]S. Byun, J. Chung, Y. Jang, J. Kwon, T. Hyeon, B. M. Kim, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 16296.
- [220]K.-M. Choi, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 180–181.
- [221]T. Mitsudome, T. Umetani, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1425–1428.
- [222]P. P. Zweni, H. Alper, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 849–854.
- [223]M. G. Kulkarni, S. M. Bagale, M. P. Shinde, D. D. Gaikwad, A. S. Borhade, A. P. Dhondge, S. W. Chavhan, Y. B. Shaikh, V. B. Ningdale, M. P. Desai, et al., *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2893–2894.
- [224]J. Muzart, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 7505–7521.
- [225]B. Yoon, H.-B. Pan, C. M. Wai, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1520–1525.

- [226]H.-B. Pan, C. M. Wai, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19782–19788.
- [227]H.-B. Pan, C. M. Wai, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11364–11369.
- [228]B. A. Kakade, S. Sahoo, S. B. Halligudi, V. K. Pillai, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13317–13319.
- [229]R. Giordano, P. Serp, P. Kalck, Y. Kihn, J. Schreiber, C. Marhic, J.-L. Duvail, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 610–617.
- [230]X. Pan, Z. Fan, W. Chen, Y. Ding, H. Luo, X. Bao, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 507–511.
- [231]D. V. Jawale, E. Gravel, N. Shah, V. Dauvois, H. Li, I. N. N. Namboothiri, E. Doris, *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21*, 7039–7042.
- [232]S. Donck, E. Gravel, A. Li, P. Prakash, N. Shah, J. Leroy, H. Li, I. Namboothiri, E. Doris, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, DOI 10.1039/C5CY00985E.
- [233]Y. Wang, J. Ren, K. Deng, L. Gui, Y. Tang, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1622–1627.
- [234]M. D. Hughes, Y.-J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn, P. Landon, D. I. Enache, A. F. Carley, G. A. Attard, G. J. Hutchings, F. King, et al., *Nature* **2005**, *437*, 1132–1135.
- [235]S. S. Acharyya, S. Ghosh, R. Bal, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 584–589.
- [236]S. Ghosh, S. S. Acharyya, T. Sasaki, R. Bal, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1867–1876.
- [237]S. Patai, Z. Rappoport, Eds. , in *Quinonoid Compd.* 1988, John Wiley & Sons, Inc., **1988**, pp. i–xiv.
- [238]R. H. Thomson, *Naturally Occurring Quinones IV*, Springer Netherlands, Dordrecht, **1996**.
- [239]M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- [240]R. Singh, T. Premkumar, J.-Y. Shin, K. E. Geckeler, *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 1728–1743.
- [241]J. Khanderi, R. C. Hoffmann, J. Engstler, J. J. Schneider, J. Arras, P. Claus, G. Cherkashinin, *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 2300–2308.
- [242]X. Zhang, Y. C. Guo, Z. Cheng Zhang, J. S. Gao, C. M. Xu, *J. Catal.* **2012**, *292*, 213–226.
- [243]R. Kumar, E. Gravel, A. Hagège, H. Li, D. Verma, I. N. N. Namboothiri, E. Doris, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3571–3575.
- [244]B. Li, P. He, G. Yi, H. Lin, Y. Yuan, *Catal. Lett.* **2009**, *133*, 33–40.
- [245]X. Tan, W. Deng, M. Liu, Q. Zhang, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2009**, 7179–7181.
- [246]A. E. Shanahan, J. A. Sullivan, M. McNamara, H. J. Byrne, *New Carbon Mater.* **2011**, *26*, 347–355.

- [247] L. Prati, A. Villa, C. E. Chan-Thaw, R. Arrigo, D. Wang, D. S. Su, *Faraday Discuss.* **2011**, *152*, 353–365.
- [248] J. John, E. Gravel, A. Hagège, H. Li, T. Gacoin, E. Doris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7533–7536.
- [249] R. Kumar, E. Gravel, A. Hagège, H. Li, D. V. Jawale, D. Verma, I. N. N. Namboothiri, E. Doris, *Nanoscale* **2013**, *5*, 6491–6497.
- [250] D. V. Jawale, E. Gravel, V. Geertsen, H. Li, N. Shah, I. N. N. Namboothiri, E. Doris, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 719–723.
- [251] D. V. Jawale, E. Gravel, V. Geertsen, H. Li, N. Shah, R. Kumar, J. John, I. N. N. Namboothiri, E. Doris, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 6140–6145.
- [252] S. Donck, E. Gravel, N. Shah, D. V. Jawale, E. Doris, I. N. N. Namboothiri, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 50865–50868.
- [253] D. G. Duff, A. Baiker, P. P. Edwards, *Langmuir* **1993**, *9*, 2301–2309.
- [254] P. Kulanthaivel, R. J. Barbuch, R. S. Davidson, P. Yi, G. A. Rener, E. L. Mattiuz, C. E. Hadden, L. A. Goodwin, W. J. Ehlhardt, *Drug Metab. Dispos.* **2004**, *32*, 966–972.
- [255] B. W. Yoo, H. I. Jung, S. H. Kim, Y. S. Ahn, J. Y. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2013**, *34*, 359–360.
- [256] B. W. Yoo, J. W. Choi, *Synth. Commun.* **2009**, *39*, 3550–3554.
- [257] K. Oh, W. E. Knabe, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2966–2974.
- [258] S. Kumar, A. Saini, J. S. Sandhu, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8737–8739.
- [259] *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26*, 1921–1922.
- [260] S. K. Singh, M. Srinivasa Reddy, M. Mangle, K. Ravi Ganesh, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 126–130.
- [261] P. M. Reis, B. Royo, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 949–952.
- [262] J.-P. Leclerc, K. Fagnou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7781–7786.
- [263] W. Sun, M. Wang, Y. Zhang, L. Wang, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 426–429.
- [264] K. Kaneda, T. Takemoto, K. Kitaoka, T. Imanaka, *Organometallics* **1991**, *10*, 846–850.
- [265] M. Toganoh, K. Fujino, S. Ikeda, H. Furuta, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1488–1491.
- [266] Y. Wang, J. H. Espenson, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3525–3526.
- [267] T. Itoh, T. Nagano, M. Hirobe, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **1986**, *34*, 2013–2017.

- [268]R. Ma, A.-H. Liu, C.-B. Huang, X.-D. Li, L.-N. He, *Green Chem.* **2013**, *15*, 1274–1279.
- [269]Y. Mikami, A. Noujima, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17*, 1768–1772.
- [270]N. Armaroli, V. Balzani, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 21–36.
- [271]MALBRUNOT Pierre, DARKRIM-LAMARI Farida, *Tech. Ing. Chim. Verte Nouv. Gest. L'énergie* **2013**, *base documentaire : TIB494DUO*.
- [272]M. K. Debe, *Nature* **2012**, *486*, 43–51.
- [273]G. w. Crabtree, M. s. Dresselhaus, *MRS Bull.* **2008**, *33*, 421–428.
- [274]Y. Liu, W. E. Mustain, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 530–533.
- [275]A. Morozan, B. Josselme, S. Palacin, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1238–1254.
- [276]W. Schmittinger, A. Vahidi, *J. Power Sources* **2008**, *180*, 1–14.
- [277]E. Proietti, F. Jaouen, M. Lefèvre, N. Larouche, J. Tian, J. Herranz, J.-P. Dodelet, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 416.
- [278]R. Bashyam, P. Zelenay, *Nature* **2006**, *443*, 63–66.
- [279]P. Quaino, N. B. Luque, R. Nazmutdinov, E. Santos, W. Schmickler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12997–13000.
- [280]S. Lu, J. Pan, A. Huang, L. Zhuang, J. Lu, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 20611–20614.
- [281]M. M. Maye, N. N. Kariuki, J. Luo, L. Han, P. Njoki, L. Wang, Y. Lin, H. R. Naslund, C.-J. Zhong, *Gold Bull.* **2004**, *37*, 217–223.
- [282]Y. S. Kim, A. Cha, J. Y. Shin, H. J. Jeon, J. H. Shim, C. Lee, S. Lee, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8940–8942.
- [283]H. Erikson, A. Sarapuu, K. Tammeveski, J. Solla-Gullón, J. M. Feliu, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1338–1347.
- [284]R. R. Adžić, S. Strbac, N. Anastasijević, *Mater. Chem. Phys.* **1989**, *22*, 349–375.
- [285]F.-B. Wang, J. Wang, L. Shao, Y. Zhao, X.-H. Xia, *Electrochem. Commun.* **2014**, *38*, 82–85.
- [286]N. Alexeyeva, K. Tammeveski, *Anal. Chim. Acta* **2008**, *618*, 140–146.
- [287]Z.-Y. Zhou, X. Kang, Y. Song, S. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10592–10598.
- [288]N. R. Elezovic, V. R. Radmilovic, J. Kovac, B. M. Babic, L. M. Gaijic-Krstajic, N. V. Krstajic, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 15923–15929.

- [289]H. Erikson, G. Jürmann, A. Sarapuu, R. J. Potter, K. Tammeveski, *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 7483–7489.
- [290]M. R. Miah, T. Ohsaka, *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 1570–1577.
- [291]J. Kim, S. W. Lee, S. Chen, Y. Shao-Horn, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, *14*, B105–B109.
- [292]B. Hvolbæk, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, H. Falsig, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Nano Today* **2007**, *2*, 14–18.
- [293]P. Chen, H.-B. Zhang, G.-D. Lin, Q. Hong, K. R. Tsai, *Carbon* **1997**, *35*, 1495–1501.

Titre Catalyse supportée sur nanotubes de carbone

Résumé de thèse

Cette thèse porte sur la catalyse supportée sur nanotubes de carbone. Plusieurs aspects ont été étudiés, électrocatalyse pour la production d'hydrogène à partir d'eau, catalyse pour la synthèse organique et électrocatalyse de la réaction de réduction de l'oxygène. Différents catalyseurs ont été synthétisés à partir d'assemblages supramoléculaires de molécules amphiphiles autour de nanotubes de carbone ou d'adhésion de molécules polyaromatiques à la surface des nanotubes et ont impliqué l'utilisation de catalyseur moléculaire ou nanoparticulaire. L'utilisation de ces catalyseurs pour les différents types de réactions mentionnés plus haut a abouti à des résultats intéressants.

Mots-clés Catalyse, Nanotubes de carbone, Production d'hydrogène

Title Catalysis supported on carbon nanotubes

Abstract

This PhD thesis deals with the catalysis supported on carbon nanotubes. Several aspects have been studied such as hydrogen production by water electrolysis, catalysis for organic synthesis or oxygen reduction reaction. Catalysts have been synthesized by supramolecular assemblies of amphiphile molecules around carbon nanotubes or grafting of polyaromatic molecules at the surface of the nanotubes. These catalysts are made of molecular complexes or metallic nanoparticles. The use of these catalysts for the different types of reaction mentioned above has shown interesting results.

Keywords Catalysis, Carbon nanotubes, Hydrogen production